Chem. Graham-Otto
122 9 -2,2,1

Graham-Otto's

Lehrbuch der Chemie.

Zweiten Bandes zweite Hälfte.

Lehrbuch der Chemie.

Zum

Theil auf Grundlage

von

D^{r} Thomas Grahams 'Elements of Chemistry'

bearbeitet

von

D^{r} Fr. Jul. Otto,

ordentlichem Professor der Chemie am Collegio Carolino zu Braunschweig.

Zweite

umgearbeitete und vermehrte Auflage.

Zweiten Bandes zweite Hälfte.

Bayerische Staatsbibliothek München

Mit zahlreichen in den Text eingedruckten Holzschnitten.

Braunschweig,

Druck und Verlag von Friedrich Vieweg und Sohn.

1846.

BIBLIOTHECA
REGIA
MONACENSIS

Lehrbuch der Chemie

[illegible]

von

Dr. Thomas Grahams Elements of Chemistry

bearbeitet

von

Dr. Fr. Jul. Otto,

[illegible]

Zweite
umgearbeitete und vermehrte Auflage.

Zweiten Bandes zweite Hälfte.

Bayerische
Staatsbibliothek
München

Mit zahlreichen in den Text eingedruckten Holzschnitten.

Braunschweig,
Druck und Verlag von Friedrich Vieweg und Sohn.

1848.

Sr. Excellenz

Herrn Friedrich Schulz,

Herzogl. Braunschweig-Lüneburgischem Staatsminister,
Präsidenten des Consistoriums etc. etc.
Grofskreuz des Ordens Heinrichs des Löwen, Commandeur
des Guelphen-Ordens etc. etc.

dem

eifrigen Förderer der Wissenschaften

widmet

auch diese zweite Auflage, als Zeichen wahrer Hochachtung,

ehrerbietigst

Dr. Fr. Jul. Otto.

Inhalt

der

zweiten Hälfte des zweiten Bandes.

Specielle Chemie der metallischen Elemente.

Seite

Allgemeines 5

Aufzählung der Metalle 5. Physikalische Eigenschaften 7. Verbindungen derselben 9. Gruppirung derselben 23.

Metalle der Alkalien 29

Kalium 29

Verbindungen desselben: mit Sauerstoff 36, mit Wasserstoff 44, mit Amid 44, mit Stickstoff 45, mit Kiesel 46, mit Schwefel 46, mit Selen 52, mit Phosphor 53. Haloidsalze 53. Sauerstoffsalze 70.

Natrium 144

Verbindungen desselben: mit Sauerstoff 145, mit Amid 147, mit Schwefel 147, mit Selen und Phosphor 148. Haloidsalze 148. Sauerstoffsalze 154.

Lithium 193

Verbindungen desselben: mit Sauerstoff 193, mit Schwefel 195. Haloidsalze und Sauerstoffsalze 196.

Anhang zu den Alkalimetallen 199

Ammonium 199

Ammoniumamalgam 200. Ammoniumoxyd 203. Haloidsalze 203. Ammoniumsulphuret 208. Sauerstoffsalze 213.

Metalle der alkalischen Erden 223

Barium 223

Verbindungen desselben: mit Sauerstoff 224, mit Schwefel 227, mit Phosphor 230. Haloidsalze 230. Sauerstoffsalze 233.

Seite

Strontium 242

Verbindungen desselben: mit Sauerstoff 242, mit Schwefel 243. Haloidsalze 244. Sauerstoffsalze 245.

Calcium 247

Verbindungen desselben: mit Sauerstoff 248, mit Schwefel 253, mit Phosphor 255. Haloidsalze 256. Sauerstoffsalze 259.

Magnesium 278

Verbindungen desselben: mit Sauerstoff 279, mit Schwefel 281. Haloidsalze 282. Sauerstoffsalze 283.

Anhang zur ersten und zweiten Gruppe der Metalle 297

Das Glas 297. Künstliche Edelsteine, künstliche Perlen, bemaltes Glas 315. Email 317. Reaumur'sches Porzellan 310.

Metalle der Erden 321

Aluminium 321

Verbindungen desselben: mit Sauerstoff 323, mit Schwefel 326, mit Phosphor 327. Haloidsalze 327. Sauerstoffsalze 330. Ultramarin 354. Kaolin, Thon, Porzellan, Steinzeug, Töpferwaaren u. s. w. 356. Porzellanfarben 374.

Beryllium 391

Verbindungen desselben: mit Sauerstoff 392, mit Schwefel 395, mit Phosphor 395. Haloidsalze 396. Sauerstoffsalze 396. Das Aequivalent 398.

Zirconium 400

Verbindungen desselben: mit Sauerstoff 402, mit Schwefel 406. Haloidsalze 406. Sauerstoffsalze 407.

Thorium 409

Verbindungen desselben: mit Sauerstoff 410, mit Schwefel 412, mit Phosphor 412. Haloidsalze 412. Sauerstoffsalze 413.

Yttrium, Erbium, Terbium 414

Verbindungen derselben: mit Sauerstoff 414. Haloidsalze 421. Sauerstoffsalze 422.

Metalle, welche zwischen den Erdmetallen und Erzmetallen stehen 423

Cer, Lanthan, Didym 423

Verbindungen derselben: mit Sauerstoff 423. Ceroxyd 431. Lanthanoxyd 432. Didymoxyd 433. Mit Schwefel 434. Haloidsalze 434. Sauerstoffsalze 435.

Erzmetalle 439

Seite

Mangan . 439

Manganerze 439. Verbindungen des Mangans mit Sauerstoff 443. Prüfung des Braunsteins 447. Mangansäure-Salze 453. Uebermangansäure-Salze 455. Verbindungen: mit Schwefel 456, mit Phosphor und Kiesel 456. Haloidsalze 457. Sauerstoffsalze 461.

Eisen . 466

Eisenerze 477. Ausbringen des Eisens 470. Roheisen, Gusseisen 476. Hohofenschlacken 495. Schmiedeeisen 498. Rohschlacke 500. Gahrschlacke 502. Stahl 510. Chemische Untersuchungen von Roheisen u. s. w. 517. Reines Eisen 523. Verbindungen des Eisens: mit Sauerstoff 530, mit Schwefel 545, mit Selen 551, mit Phosphor 551, mit Kohlenstoff 552, mit Bor und Kiesel 552. Haloidsalze 552. Sauerstoffsalze 562. Eisencyanür- und Eisencyanid-Doppelcyanüre 587.

Kobalt . 624

Kobalterze 624. Verarbeitung derselben 625. Verbindungen des Kobalts: mit Sauerstoff 633, mit Schwefel 636, mit Selen und Phosphor 637. Haloidsalze 638. Sauerstoffsalze 641. Smalte 644.

Nickel . 647

Nickelerze und Speifse 647. Verarbeitung derselben 648. Verbindungen des Nickels: mit Sauerstoff 652, mit Schwefel 655, mit Phosphor 655. Haloidsalze 655. Sauerstoffsalze 658. Meteoreisen 662.

Uran . 662

Verarbeitung des Uranpecherzes 666. Verbindungen des Urans: mit Sauerstoff 670, mit Schwefel 679. Haloidsalze 679. Sauerstoffsalze 682.

Chrom . 689

Verbindungen desselben: mit Sauerstoff 691, mit Stickstoff 708, mit Schwefel 709. Haloidsalze 710. Sauerstoffsalze 721. Chromsäure-Salze 728.

Zink . 735

Zinkerze 736. Verbindungen des Zinks: mit Sauerstoff 740, mit Schwefel 746, mit Selen 747, mit Phosphor 747. Haloidsalze 748. Sauerstoffsalze 754.

Cadmium . 771

Verbindungen des Cadmiums: mit Sauerstoff 773, mit Schwefel 774, mit Phosphor 774. Haloidsalze 775. Sauerstoffsalze 777.

Kupfer . 780

Kupfererze 780. Ausbringen des Kupfers 783. Verbindungen des Kupfers: mit Sauerstoff 791, mit Wasserstoff 796, mit Stick-

Seite

stoff 797, mit Kohlenstoff 797, mit Phosphor 797, mit Schwefel 748. Haloidsalze 800. Sauerstoffsalze 812. Legirungen des Kupfers 827.

Blei . 839

Bleierze 840. Ausbringen des Bleies 840. Verbindungen des Bleies: mit Sauerstoff 846, mit Schwefel 856, mit Selen 857. Haloidsalze 858. Sauerstoffsalze 862.

Zinn . 886

Zinnerze 887. Ausbringen des Zinns 888. Verbindungen des Zinns: mit Sauerstoff 890, mit Schwefel 900, mit Selen 903. Haloidsalze 903. Sauerstoffsalze 912. Legirungen des Zinns 914.

Titan . 916

Verbindungen: mit Sauerstoff 918, mit Schwefel 926, mit Chlor 927, mit Fluor 929.

Tantal, Pelop, Niob 929

Geschichtliches 929. Tantalite 930. Die Säuren, Chloride und Schwefelverbindungen der Metalle 933. Tantalfluorid 947. Ilmenium 948.

Wolfram . 950

Constitution des Wolframs 951. Verbindungen des Wolframs: mit Sauerstoff 952, mit Schwefel 956, mit Chlor 958, mit Fluor 959. Wolframsäure-Salze 959.

Vanad . 963

Verbindungen desselben: mit Sauerstoff 965. Vanadsäure-Salze 969. Verbindungen mit Schwefel 974. Haloidsalze 975.

Molybdän . 976

Verbindungen desselben: mit Sauerstoff 978. Molybdänsäure-Salze 983. Verbindungen mit Schwefel 987, mit den Halogenen 989.

Tellur . 991

Verbindungen desselben: mit Sauerstoff 995. Tellurigsäure-Salze 997. Tellursäure-Salze 1001. Verbindungen des Tellurs: mit Schwefel 1003, mit Halogenen 1004, mit Metallen 1006, mit Wasserstoff 1006.

Arsen . 1007

Vorkommen 1007. Verbindungen mit Sauerstoff 1009. Arsensäure-Salze 1020. Verbindungen mit Schwefel 1026, mit den Halogenen 1031, mit Wasserstoff 1033. Arsenmetalle 1035. Ausmittelung des Arsens bei Vergiftungen.

Antimon . 1080

Antimonerze 1080. Darstellung des arsenfreien Antimons 1084. Verbindungen des Antimons: mit Sauerstoff 1088. Antimon-

Seite

säure-Salze 1098. Verbindungen mit den Halogenen 1103, mit Schwefel 1110. Sulphantimoniate 1131. Antimonwasserstoff 1137. Antimonlegirungen 1138.

Wismuth . 1139

Verbindungen desselben: mit Sauerstoff 1142, mit Schwefel 1146. Haloidsalze 1147. Sauerstoffsalze 1149. Legirungen des Wismuths 1155.

Quecksilber 1155

Quecksilbererze 1156. Verbindungen desselben: mit Sauerstoff 1162, mit Stickstoff 1169, mit Schwefel 1170, mit Selen 1176. Haloidsalze 1176. Sauerstoffsalze 1210. Amalgame 1227.

Silber . 1229

Silbererze 1230. Ausbringen derselben 1230. Verbindungen: mit Sauerstoff 1238, mit Schwefel 1241, mit Phosphor 1242, mit Kohlenstoff 1242. Haloidsalze 1243. Sauerstoffsalze 1248. Legirungen des Silbers, Silbermünzen 1263. Versilbern 1267.

Gold . 1270

Gewinnung 1271. Gefälltes Gold 1273. Verbindungen: mit Sauerstoff 1276. Knallgold 1280. Mit Schwefel 1281. Haloidsalze 1282. Goldpurpur 1292. Legirungen des Goldes 1298. Goldmünzen 1300. Vergolden 1301.

Platin . 1306

Gediegen Platin 1307. Verarbeitung desselben 1307. Verbindungen des Platins: mit Sauerstoff 1314. Sauerstoffsalze 1315 und 1317. Verbindungen: mit Schwefel 1318, mit Phosphor 1319, mit Kohlenstoff 1319, mit Kiesel 1320. Haloidsalze 1320. Producte der Einwirkung von Ammoniak auf Platinchlorür 1333.

Palladium . 1348

Abscheidung desselben 1348. Verbindungen desselben: mit Sauerstoff 1350. Sauerstoffsalze 1351. Haloidsalze 1354. Legirungen 1358.

Iridium . 1359

Abscheidung desselben 1359. Verbindungen desselben: mit Sauerstoff 1365. Haloidsalze 1367. Mit Schwefel 1371, mit Kohlenstoff 1372.

Ruthenium . 1372

Abscheidung desselben 1372. Verbindungen desselben: mit Sauerstoff 1374. Haloidsalze 1375. Verbindungen mit Schwefel 1378.

Rhodium . 1379

Abscheidung desselben 1379. Verbindungen desselben: mit Sauer-

Seite

stoff 1381. Haloidsalze 1383. Verbindungen mit Schwefel 1384. Legirungen 1384.

Osmium 1384

Abscheidung desselben 1385. Verbindungen desselben mit Sauerstoff 1388. Osmiamid 1390. Osman-Osmiumsäure 1392. Salze derselben 1393. Haloidsalze des Osmiums 1395. Schwefelosmium 1397. Phosphorosmium 1397. Legirungen des Osmiums 1397.

Specielle Chemie

der

metallischen Elemente.

Die Classe der Metalle ist viel zahlreicher als die der Nichtmetalle, indem sie in diesem Augenblicke funfzig Elemente umfasst. Den Alten waren nur sieben Metalle bekannt; mehrere der übrigen sind erst in der neuesten Zeit entdeckt worden und fast alljährlich kommen noch neue dazu. Die folgende Tabelle enthält die Namen der Metalle, die specifischen Gewichte, wo sie genau ermittelt sind, den Namen der Chemiker, welche sie entdeckt oder zuerst abgeschieden haben, und die Zeit, zu welcher sie entdeckt oder zuerst abgeschieden sind*).

Name.	Specif. Gewicht.	Entdecker und Zeit der Entdeckung.
Gold	19,36	den Alten bekannt.
Silber	10,6	
Eisen	7,8	
Kupfer . . .	8,9	
Quecksilber . .	13,56	
Blei	11,4	
Zinn	7,3	
Antimon . . .	6,8	1490 von Basil. Valent. beschrieben.
Wismuth . . .	9,8	1546 von Agricola beschrieben.
Zink	6,86	Im 16. Jahrh. von Paracelsus erwähnt.
Arsen	5,8	Brandt.
Kobalt	8,7	
Platin	21,4	1741 von Wood aus Amerika gebracht.

BIBLIOTHECA REGIA MONACENSIS

*) Siehe übrigens auch: Thl. I. Seite 394 u. f., wo indess die von Svanberg in den Zirconen und dem Eudialyt neuerlichst entdeckten drei Metalle noch fehlen.

Name.	Specif. Gewicht.	Entdecker und Zeit der Entdeckung.
Nickel	8,8	1751 Cronstedt.
Mangan . . .	8,0	1774 Gahn und Scheele.
Wolfram . . .	17,6	1781 d'Elhuyart.
Tellur	6,25	1782 Müller von Reichenstein.
Molybdän . .	8,6	1782 Hjelm.
Uran	—	1789 Klaproth.
Titan	5,2	1791 Gregor.
Chrom	5,9?	1797 Vauquelin.
Tantal	—	1802 Eckeberg.
Palladium . .	11,8	1803 Wollaston.
Rhodium . . .	11,0?	
Iridium . . .	23,5?	1803 Tennant.
Osmium . . .	10,?	
Cerium	—	1803 Berzelius und Hisinger.
Kalium . . .	0,865	1807 H. Davy.
Natrium . . .	0,972	
Barium	—	
Strontium . .	—	
Calcium . . .	—	
Cadmium . . .	8,6	1818 Roloff, Hermann, Stromeyer.
Lithium . . .	—	1817 Arfvedson.
Zirconium . .	—	1824 von Berzelius dargestellt.
Aluminium . .	2,67	1828 von Wöhler dargestellt.
Beryllium . .	—	
Yttrium . . .	—	
Thorium . . .	—	1829 Berzelius.
Magnesium . .	1,87	1829 von Bussy dargestellt.
Vanadium . .	—	1830 Sefström.
Lanthan . . .	—	1839 Mosander.
Didym	—	
Erbium . . .	—	1843 Mosander.
Terbium . . .	—	
Niobium . . .	—	1844 H. Rose.
Ruthenium . .	—	1844 Clauss (v. Osann 1828 erkannt).
Norium . . .	—	1845 L. Svanberg.

Zwei in der Zirconerde aus dem Eudialyt 1845 von L. Svanberg entdeckte Metalle haben noch keine Namen erhalten.

Von den physikalischen Eigenschaften der Metalle und der Metalllegirungen ist besonders der Glanz sehr ausgezeichnet und die Fähigkeit, das darauf fallende Licht zu reflectiren, welche namentlich polirter Stahl, das Spiegelmetall (Kupfer und Zinn) und das Quecksilber in unseren Glasspiegeln im hohen Grade besitzen. Auch die Undurchsichtigkeit der Metalle ist bemerkenswerth. Sie sind gute Leiter der Elektricität und die besten Wärmeleiter. Die dichtesten Körper der Natur finden sich unter den Metallen; Gold z. B. ist mehr als 19mal und Platin mehr als 21mal schwerer als ein gleiches Volumen Wasser. Einige der Metalle sind indess sehr leicht; Kalium und Natrium z. B. schwimmen auf Wasser. Einige Metalle besitzen eine sehr schätzenswerthe Eigenschaft, die Hämmerbarkeit, welche von grofser Zähigkeit und von einem gewissen Grade von Weichheit herrührt. Es gehören hierher: Gold, Silber, Kupfer, Zinn, Platin, Palladium, Cadmium, Blei, Zink, Eisen, Nickel, Kalium, Natrium und starres Quecksilber. Diese Metalle können zu Platten oder selbst zu dünnen Blättchen ausgehämmert werden. Am Zink findet sich die Eigenschaft, hämmerbar zu sein, im höchsten Grade zwischen 300 und 400° C.; und am Eisen über der Rothglühhitze. Die genannten Metalle sind auch dehnbar, das heifst, sie lassen sich zu Drähten ausziehen, aber die Dehnbarkeit der verschiedenen Metalle ist nicht immer der Hämmerbarkeit proportional, denn Eisen z. B. ist im hohen Grade dehnbar, lässt sich aber nicht zu dünnen Blättchen schlagen. Wollaston stellte Gold- und Silberdraht dar, dessen Durchmesser nicht mehr als $1/_{5000}$ Zoll betrug, und von welchem 550 Fufs einen Gran wogen, und Platindraht von nicht mehr als $1/_{300000}$ Zoll Durchmesser. Die Zähigkeit der Metalle bestimmt man dadurch, dass man das Gewicht ermittelt, welches erforderlich ist, um Drähte von gleichem Durchmesser zu zerreifsen. Eisen scheint am meisten, Blei am wenigsten zäh zu sein. Baudrimont hat gefunden, dass die Zähigkeit von Eisen-, Kupfer- und Messingdraht sehr durch Ausglühen geschwächt wird. Einige wenige der hämmerbaren Metalle lassen sich schweifsen, das heifst, Theile derselben können durch Schmieden wieder zu einer Masse vereinigt werden. Stücke von Eisen oder Platin lassen sich auf diese Weise bei Hellrothglühhitze wieder mit einander verbinden, und Stücke von Kalium lassen sich mit der Hand bei gewöhnlicher Temperatur zusammenkneten. Viele Metalle sind nur in sehr geringem Grade hämmerbar und einige sind ganz spröde, z. B. Wismuth, Antimon, Arsen, welche sich zu Pulver zerreiben lassen.

Bei gewöhnlicher Temperatur sind, mit Ausnahme des Quecksilbers, alle Metalle starr, aber sie lassen sich durch Hitze schmelzen. Ihr Schmelzpunkt liegt sehr verschieden hoch, wie es die folgende Tabelle zeigt:

Tabelle über die Schmelzbarkeit einiger Metalle.

Schmelzbar unter der Rothglühhitze.	Quecksilber	— 39° C.	
	Kalium	+ 55° »	
	Natrium	90° »	
	Zinn	228° »	
	Wismuth	246° »	
	Blei	322° »	
	Tellur	— etwas weniger schmelzbar als Blei.	
	Arsen	— unbekannt.	
	Cadmium	— leichter schmelzbar als Zink.	
	Zink	412° »	
	Antimon	— ein wenig unter der Rothglühhitze.	
Unschmelzbar unter der Rothglühhitze.	Silber	1022° »	Daniell.
	Kupfer	1090° »	Daniell.
	Gold	1102° »	Daniell.
	Kobalt	— etwas weniger schmelzbar als Eisen.	
	Nickel	— etwas weniger schmelzbar als Eisen.	
	Eisen (Gusseisen)	1915° »	Daniell.
	Eisen (Schmiedeeisen)	In der stärksten Hitze des Gebläseofens.	
	Mangan	In der stärksten Hitze des Gebläseofens.	
	Palladium	könnnen vor dem Gebläse nicht zu Kugeln geschmolzen werden;	vor dem Oxyhydrogengebläse schmelzbar.
	Molybdän	könnnen vor dem Gebläse nicht zu Kugeln geschmolzen werden;	vor dem Oxyhydrogengebläse schmelzbar.
	Uran	könnnen vor dem Gebläse nicht zu Kugeln geschmolzen werden;	vor dem Oxyhydrogengebläse schmelzbar.
	Wolfram	könnnen vor dem Gebläse nicht zu Kugeln geschmolzen werden;	vor dem Oxyhydrogengebläse schmelzbar.
	Chrom	unschmelzbar vor dem Gebläse aber schmelzbar vor dem Oxyhydrogengebläse.	
	Titan	unschmelzbar vor dem Gebläse aber schmelzbar vor dem Oxyhydrogengebläse.	
	Cerium	unschmelzbar vor dem Gebläse aber schmelzbar vor dem Oxyhydrogengebläse.	
	Osmium	unschmelzbar vor dem Gebläse aber schmelzbar vor dem Oxyhydrogengebläse.	
	Iridium	unschmelzbar vor dem Gebläse aber schmelzbar vor dem Oxyhydrogengebläse.	
	Rhodium	unschmelzbar vor dem Gebläse aber schmelzbar vor dem Oxyhydrogengebläse.	
	Platin	unschmelzbar vor dem Gebläse aber schmelzbar vor dem Oxyhydrogengebläse.	
	Tantal	unschmelzbar vor dem Gebläse aber schmelzbar vor dem Oxyhydrogengebläse.	

Im Allgemeinen sind die Metalle sehr feuerbeständig, aber es ist wahrscheinlich, dass sie alle in genügend hoher Temperatur verdampft werden können. Cadmium, Quecksilber, Arsen, Tellur, Natrium, Kalium und Zink sind so flüchtig, dass man sie destilliren kann.

Alle Metalle können sich mit Sauerstoff verbinden, und zwar die Mehrzahl derselben in verschiedenen Verhältnissen, aber ihre Verwandtschaft zu diesem Elemente ist sehr verschieden grofs. Die meisten absorbiren den Sauerstoff bei gewöhnlicher Temperatur aus der Luft, sie werden oxydirt, einige nur wenig an der Oberfläche, wenn sie sich in Massen befinden, aber vollständig im Zustande grofser Vertheilung, wie es z. B. bei dem Blei- oder Eisen-Pyrophor der Fall ist. Nach von Bonsdorff erfolgt indess die Oxydation bei gewöhnlicher Temperatur nicht, wenn die Luft vollkommen trocken und vollkommen frei von Kohlensäure und fremden Beimengungen (Ozon?) ist. In höherer Temperatur zeigen die Metalle eine gröfsere Verwandtschaft zum Sauerstoff, sie verbinden sich bisweilen unter Feuererscheinung mit demselben und nehmen ihn auch mit grofser Begierde aus der Luft auf. Die einzigen Metalle, welche sich unter keinen Umständen direct mit Sauerstoff verbinden, sind: Silber, Platin, Gold und wahrscheinlich auch Rhodium, Ruthenium und Iridium.

Viele Metalle sind im Stande, sich auf Kosten des Sauerstoffs des Wassers zu oxydiren; sie zersetzen das Wasser, wenn sie mit demselben zusammengebracht werden, und zwar einige schon bei gewöhnlicher Temperatur, andere nur bei etwas erhöhter Temperatur, noch andere nur bei Rothglühhitze (siehe unten). Sauerstoffsäuren, z. B. Schwefelsäure, befördern im Allgemeinen die Oxydation der Metalle durch Wasser, wegen ihrer Neigung, sich mit dem entstehenden Oxyde zu vereinigen. Eisen z. B., welches das Wasser erst bei Rothglühhitze zu zerlegen vermag, wird von schwefelsäurehaltigem Wasser schon bei gewöhnlicher Temperatur zu schwefelsaurem Eisenoxydul aufgelöst. Aus den so erhaltenen Metalloxydsalzlösungen lässt sich das Oxyd durch eine stärkere Base (ein alkalisches Oxyd) abscheiden.

Eins der kräftigsten und am häufigsten angewandten Oxydationsmittel der Metalle ist die Salpetersäure, besonders die etwas salpetrige Säure enthaltende. Sie giebt meistens mit grofser Leichtigkeit einen Theil ihres Sauerstoffs (3 Aequivalente) an die Metalle ab und es entsteht salpetersaures Metalloxyd, das beim

Erhitzen Metalloxyd zurücklässt (Wismuth, Blei, Eisen). Auch auf trocknem Wege, durch Schmelzen mit salpetersaurem Kali oder saurem schwefelsauren Kali, lässt sich bisweilen mit Vortheil die Oxydation bewerkstelligen.

Die Oxyde derjenigen Metalle, welche auf keinem der genannten Wege mit Sauerstoff verbunden werden können, lassen sich durch Zersetzung ihrer Chlor- oder Fluor-Verbindungen mit alkalischen Basen erhalten (Gold, Platin).

Von den dreizehn nichtmetallischen Elementen bildet nur der Wasserstoff ein basisches Oxyd, welches sich mit Säuren vereinigen kann. Der Charakter der Metalle aber ist es gerade, solche basische Oxyde zu bilden, wenn man einige derselben ausnimmt, welche ihren chemischen Eigenschaften nach den nichtmetallischen Elementen nahe stehen. Während daher die nichtmetallischen Elemente vorzüglich Halyle (Salzradicale) sind, sind die Metalle vorzüglich Basyle.

Die aus einem Aequivalent Metall und einem Aequivalent Sauerstoff bestehenden Oxyde sind alle starke Basen, aber die Basicität verliert sich in dem Mafse, als die Menge des Sauerstoffs sich vergröfsert, und die höchsten Oxydationsstufen einiger Metalle sind selbst Säuren. So ist z. B. das Manganoxydul eine starke Base, das Manganoxyd eine weit schwächere Base, das Mangansuperoxyd ist nicht mehr basisch und die höchsten Oxyde des Mangans sind die Mangansäure und die Uebermangansäure, welche resp. mit Schwefelsäure und Ueberchlorsäure isomorph sind. Einige Metalle, welche keine Oxyde haben, die aus 1 Aeq. Metall und 1 Aeq. Sauerstoff bestehen, z. B. das Arsen und das Antimon, sind wegen der Säuren merkwürdig, welche sie mit Sauerstoff bilden, und gleichen ihrem chemischen Charakter nach den nichtmetallischen Elementen. Es ist in der That ganz unmöglich eine Linie zu ziehen, welche ganz genau die beiden Classen der Elemente trennt, mag man die physischen oder die chemischen Eigenschaften als Anhaltspunkt für die Eintheilung benutzen.

Thénard hat die Metalle nach den verschiedenen Graden der Oxydirbarkeit in sechs Gruppen getheilt.

1) Metalle, welche das Wasser selbst bei 0° C. unter lebhaftem Aufbrausen zersetzen, nämlich: Kalium, Natrium, Lithium, Barium, Strontium, Calcium und wahrscheinlich Magnesium.

2) Metalle, welche das Wasser bei 0° nicht lebhaft zersetzen, sondern nur bei einer dem Siedepunkte nahen, ja selbst noch hö-

hern Temperatur, die aber immer unter der Glühhitze liegt; hierher gehören: Beryllium, Aluminium, Zirconium, Thorium, Yttrium, Erbium, Terbium, Cerium, Lanthan, Didym und Mangan.

3) Metalle, welche das Wasser nur bei Rothglühhitze zersetzen, oder bei gewöhnlicher Temperatur unter Mithülfe von starken Säuren. Diese Gruppe umfasst: Eisen, Nickel, Kobalt, Zink, Cadmium, Zinn, Chrom und wahrscheinlich Vanadium. Eisen wird in kohlensaurem Wasser sehr schnell, unter Entwickelung von Wasserstoffgas, angegriffen.

4) Metalle, welche den Wasserdampf bei Rothglühhitze energisch zersetzen, welche aber das Wasser bei Gegenwart von starken Säuren nicht zerlegen können. Es sind dies: Wolfram, Molybdän, Osmium, Tantal, Niobium, Titan, Antimon, Tellur und Arsen. Es scheint, als ob diese Metalle deshalb nicht im Stande wären, das Wasser in Berührung mit Säuren zu zerlegen, weil ihre Oxyde sehr geringe basische Eigenschaften besitzen, ja in der That Körper sind, welche eher zu den Säuren gerechnet werden können.

5) Metalle, deren Oxyde durch Erhitzen allein nicht zersetzt werden, und welche das Wasser nur in geringem Grade und in sehr hoher Temperatur zerlegen können. Sie unterscheiden sich von den Metallen der vorigen Classe dadurch, dass sie basische, nicht saure Oxyde zu bilden streben. Es gehören dazu: Kupfer, Blei und Wismuth.

6) Metalle, deren Oxyde schon durch Erhitzen allein zerlegt werden; sie zersetzen das Wasser unter keinen Umständen. Es sind dies: Quecksilber, Silber, Platin, Palladium, Gold und wahrscheinlich Rhodium, Iridium und Ruthenium.

Die Abscheidung der Metalle aus den Oxyden, die Zurückführung der Metalle aus dem oxydirten in den metallischen Zustand wird die Reduction genannt. Sie lässt sich auf mehrfache Weise bewerkstelligen. Einige Metalloxyde, z. B. Goldoxyd, Platinoxyd, Silberoxyd, geben schon beim Erhitzen den Sauerstoff vollständig ab, indem die geringe Verwandtschaft des Metalls zum Sauerstoff durch das Vergasungsstreben des letztern überwunden wird. Die Metalle dieser Oxyde behalten im Feuer ihren Metallglanz vollkommen, — denn da ihre Oxyde bei der hohen Temperatur nicht bestehen können, so können sie natürlich auch nicht entstehen — und werden aus diesem Grunde edle Metalle genannt. Quecksilber und Palladium, welche sich beim Erhitzen auf eine gewisse höhere Temperatur an der Luft oxydiren,

sind ebenfalls hierher zu rechnen, da die entstandenen Oxyde bei stärkerem Erhitzen den Sauerstoff wiederum entlassen.

Die Metalloxyde, welche durch Hitze allein nicht reducirt werden, werden meistentheils durch Glühen mit Kohle oder durch Erhitzen in Wasserstoffgas reducirt. Die Kohle hat in hoher Temperatur das gröfste Vereinigungsstreben zu Sauerstoff, sie entzieht den Oxyden den Sauerstoff, indem sie damit Kohlenoxyd oder Kohlensäure bildet. Man mengt gewöhnlich die Oxyde innig mit Kohlenpulver und glüht das Gemenge im Schmelztiegel, oder man legt das Oxyd auf ein Kohlenlager im Tiegel. Ist das Metall nicht schwierig schmelzbar, so vereinigen sich die reducirten Theilchen desselben zu einer gröfsern Masse, einem Regulus (Blei, Wismuth), ist es schwierig schmelzbar, so muss man ein Flussmittel zusetzen, das ist ein nicht auf das Metall wirkendes zu einem Glase schmelzendes Salz, in welchem die reducirten Theilchen zu Boden sinken und sich zu einem Regulus vereinigen, und welches zugleich die Theilchen vor der oxydirenden Wirkung der Luft schützt. Borax oder leichtschmelzbares gewöhnliches Glas, auch wohl unter Zusatz von Flussspath, können als Flussmittel genommen werden. Auf der Reduction der Metalloxyde durch Kohle in hoher Temperatur beruht im Allgemeinen das Ausbringen der Metalle aus den Erzen, welche meistens Oxyde der Metalle sind (siehe Eisen). Weil viele Metalle die Fähigkeit besitzen, sich in sehr hoher Temperatur mit Kohle zu verbinden und meistens bei der Reduction ein Ueberschuss von Kohle angewandt wird, so resultiren dabei häufig die schwer schmelzbaren Metalle kohlenstoffhaltig, und wenn Borax und Glas als Flussmittel dienen, können sie aus diesen auch Bor und Kiesel aufnehmen.

Die Reduction unter Wasserstoffgas liefert ein reines Metall, wenn das Oxyd rein war, und man bedient sich daher dieses Reductionsmittels ganz allgemein da, wo es angeht, zur Darstellung kleiner Mengen der Metalle. Man erhitzt die Oxyde in einer Röhre bis auf die erforderliche Temperatur, indem man einen Strom Wasserstoffgas darüber leitet. Es ist bemerkenswerth, dass die Oxyde fast aller Metalle, welche den Wasserdampf zerlegen (siehe oben), welche also bei einer bestimmten Temperatur im Stande sind, den Wasserstoff vom Sauerstoff zu trennen, doch sehr leicht wiederum durch Wasserstoffgas reducirt werden und zwar bei derselben Temperatur. Dies anomale Resultat, welches den Einfluss der Atmosphäre anzeigt, in welcher chemische Processe vorgehen, ist schon im ersten Theile besprochen worden.

Leicht oxydirbare Metalle sind im Stande, den Metalloxyden, in welchen der Sauerstoff weniger fest gebunden ist, den Sauerstoff zu entziehen und dieselben zu reduciren und eben so vermögen einige Oxydulsalze, durch ihre Neigung, sich in Oxydsalze umzuändern, reducirend zu wirken.

An die Reduction der Metalloxyde schliefst sich die Desoxydation derselben an, welche in der Zurückführung des Metalles auf eine niedere Oxydationsstufe besteht. Eisenoxyd wird z. B. durch heftiges Glühen mit Kohle zu Eisenoxyduloxyd desoxydirt.

Aufser mit Sauerstoff verbinden sich die Metalle mit Schwefel, Chlor und mit anderen Salzradicalen, diese mögen einfache oder zusammengesetzte sein, es entstehen Sulphurete, Chloride und andere zahlreiche Classen von Verbindungen. Von allen diesen gleichen die Sulphurete am meisten den Oxyden derselben Metalle; die Chloride, Jodide, Cyanide etc. haben mehr den Charakter von Salzen. Für jede Sauerstoffverbindung giebt es im Allgemeinen eine entsprechende Verbindung mit Schwefel, Chlor u. s. w. Wenn man daher die Formel für die Oxyde eines Metalles kennt, so kann man in der Regel die Formeln für die Schwefel- und Chlorverbindungen vorhersagen, da sie mit jenen correspondiren. So haben die Oxyde des Eisens die Formel: FeO und Fe_2O_3, und es sind die Chloride: $FeCl$ und Fe_2Cl_3. Da die Oxyde des Arsens: die arsenige Säure und die Arsensäure die Formeln: AsO_3 und AsO_5 haben, so haben die Schwefelverbindungen desselben Metalls die Formeln: AsS_3 und AsS_5, und die Chlorverbindungen die Formeln: $AsCl_3$ und $AsCl_5$. Bisweilen verbindet sich aber ein Metall mit Schwefel in mehreren Verhältnissen als mit Sauerstoff; Eisen und Arsen z. B. bilden jedes eine Schwefelverbindung, für welche es keine entsprechende Sauerstoffverbindung giebt, nämlich den Schwefelkies und das Realgar, deren Formeln: FeS_2 und AsS_2 sind, und die Metalle der Kaliumgruppe verbinden sich unter anderen mit fünf Aequivalenten Schwefel, ohne dass sie sich mit Sauerstoff in diesem Verhältnisse vereinigen. Auf der anderen Seite bilden mehrere Metalle der Magnesiumgruppe und der mit dieser verwandten Gruppen, z. B. Mangan und Chrom, mit Sauerstoff Säuren, so die Mangan- und Chromsäure, MnO_3 und CrO_3, für welche es keine correspondirenden Schwefelverbindungen giebt. Der Umstand, dass die genannten Säuren mit der Schwefelsäure isomorph sind, und ihre Metalle isomorph mit Schwefel, scheint einen hinreichenden Grund abzugeben, weshalb

keine entsprechende Sulphosäuren existiren. Die Chlorverbindungen eines Metalls correspondiren im Allgemeinen immer mit den Sauerstoffverbindungen, sowohl der Anzahl nach als auch der Zusammensetzung nach; in einigen Fällen sind sie weniger zahlreich, niemals aber wohl zahlreicher als die Oxyde desselben Metalles.

Die Vereinigung der Metalle mit Schwefel erfolgt auf manchfach verschiedene Weise. Viele Metalle verbinden sich direct mit Schwefel, entweder wenn man sie im höchst fein zertheilten Zustande mit gepulvertem Schwefel verreibt, oder wenn man sie, mit Schwefel gemengt, bis über den Schmelzpunkt des letztern erhitzt oder wenn man sie in Schwefeldampf bringt. Verreibt man z. B. Quecksilber mit Schwefel, so entsteht schwarzes Quecksilbersulphuret; erhitzt man ein Gemenge aus 3 Thln. Eisenfeilspähnen und 2 Thln. Schwefel in einem Glaskölbchen, so durchfährt ein Feuerphänomen die Masse, indem sich Eisensulphuret bildet, und bringt man einen erhitzten spitzen Kupferdraht in Schwefeldampf, so entsteht, unter Erglühen, eine Rinde von Kupfersulphuret auf dem Drahte, welche sich leicht von dem Metalle abziehen lässt. Dünn ausgewalztes Kupfer verbrennt unter diesen Umständen vollständig zu Sulphuret.

Die Oxyde der sogenannten Erzmetalle geben häufig Sulphurete, wenn sie mit Schwefel erhitzt werden, indem gleichzeitig schweflige Säure entweicht. So erhält man Kupfersulphuret und Mangansulphuret beim Erhitzen von Kupferoxyd und Mangansuperoxyd mit Schwefel (II. 1. Seite 264 und 265). Die alkalischen Oxyde liefern beim Erhitzen mit Schwefel ebenfalls Schwefelmetalle, aber gemengt mit Schwefelsäure- oder Unterschwefligsäure-Salz (Schwefelleber), und dasselbe Gemenge resultirt auch, wenn man die Lösung dieser Oxyde mit Schwefel kocht (II. 1. S. 251).

Die höheren Schwefelungsstufen der Alkalimetalle und die Schwefellebern verwandeln sehr leicht Metalloxyde in Schwefelmetalle, wenn sie mit denselben erhitzt oder geglüht werden, indem gleichzeitig schwefelsaures Alkali entsteht. Auf diese Weise gelingt es bisweilen, Schwefelmetalle darzustellen, welche auf andere Weise nicht zu erhalten sind. Chromoxyd z. B. mit kohlensaurem Alkali und Schwefel geglüht wird in Schwefelchrom verwandelt.

Wie mehrere Metalle den Wasserdampf zersetzen und durch den Sauerstoff desselben oxydirt werden, so zersetzen einige Metalle das Schwefelwasserstoffgas, indem sie durch den Schwefel

desselben in Sulphurete verwandelt werden. So läuft bekanntlich glänzendes metallisches Silber durch schwefelwasserstoffhaltige Ausdünstung an, in Folge der Bildung von schwarzem Schwefelsilber, und feinzertheiltes Kupfer verwandelt sich beim Erhitzen in einem Strome von Schwefelwassnrstoffgas gänzlich in Sulphuret. Der Wasserstoff wird natürlich dabei frei.

Weit häufiger als die Metalle werden Metalloxyde durch Erhitzen in Schwefelwasserstoffgas in Schwefelmetalle umgewandelt, weil in diesem Falle das Vereinigungsstreben des Metalles zu dem Schwefel unterstützt wird durch das Vereinigungsstreben des Sauerstoffs zu dem Wasserstoff, welche beide sich zugleich zu Wasser vereinigen. Es entstehen hierbei im Allgemeinen, wie leicht zu erachten, den Oxyden proportionale Sulphurete, vorausgesetzt, dass die Temperatur nicht bis zur Zersetzung der höheren Sulphurete in niedere und Schwefel gesteigert wird. Denn wie die höheren Oxydationsstufen beim Erhitzen häufig theilweis ihren Sauerstoff entlassen, so entlassen auch dabei die höheren Schwefelungsstufen der Erzmetalle gewöhnlich einen Theil des Schwefels. Sind die Oxyde in Wasser löslich, so entstehen auf gleiche Weise Schwefelverbindungen aus denselben, wenn man Schwefelwasserstoffgas durch ihre Lösungen leitet. Kalilauge wird durch eine gewisse Menge von Schwefelwasserstoffgas in eine Lösung von Schwefelkalium verwandelt; eine Lösung von arseniger Säure (AsO_3) giebt mit Schwefelwasserstoffgas einen Niederschlag von Arsensupersulphür (AsS_3), eine Lösung von Arsensäure einen Niederschlag von Arsensupersulphid (AsS_5).

Manche Metalloxyde, welche durch Schwefelwasserstoff auf trocknem Wege nicht in Sulphurete verwandelt werden können, z. B. die Oxyde von Chrom, Uran, Cer, Tantal, Titan u, A., verwandeln sich in solche, wenn man sie im Schwefelkohlenstoffdampfe glüht, wobei dann gewöhnlich Kohlensäuregas weggeht (Berzelius).

Diejenigen Schwefelmetalle, welche durch verdünnte Säuren nicht zersetzt werden, lassen sich mit Leichtigkeit dadurch erhalten, dass man die Lösungen der betreffenden Metallsalze mit Schwefelwasserstoffgas behandelt. Dies ist in der That ein zur Darstellung von Schwefelmetallen sehr häufig befolgter Weg. Leitet man z. B. durch eine Lösung von schwefelsaurem Cadmiumoxyd Schwefelwasserstoffgas, so fällt Schwefelcadmium nieder und die Säure des Salzes wird frei (CdO, SO_3 und HS geben HO, SO_3 und CdS). War das Salz ein Chlorid u. s. w., so

wird natürlich Chlorwasserstoffsäure u. s. w. gebildet ($CdCl$ und HS geben HCl und CdS). Dass unter diesen Umständen im Allgemeinen die der Oxydationsstufe proportionale Schwefelungsstufe entstehen wird, liegt auf der Hand. Diejenigen Schwefelmetalle, welche durch verdünnte Säuren zerlegt werden, z. B. Schwefelzink und Schwefeleisen, werden auf ähnliche Weise gebildet, wenn man alkalisch gemachte Lösungen der betreffenden Metallsalze mit Schwefelwasserstoffgas behandelt oder wenn man, anstatt der letzteren, lösliche Sulphurete der Alkalimetalle oder Erdalkalimetalle, z. B. Schwefelammonium, Schwefelkalium und Schwefelbarium, anwendet.

Die Verbindungen der Metalle mit Selen können im Allgemeinen wie die analogen Verbindungen derselben mit Schwefel erhalten werden, und einige Selensäure-Salze verwandeln sich beim Glühen unter Wasserstoffgas in Selenmetalle, so z. B. selensaurer Baryt.

Die Reduction der Metalle aus den Schwefelmetallen gelingt im Allgemeinen nicht so leicht wie die Reduction der Metalle aus den Oxyden. Einige Schwefelmetalle entlassen schon beim Erhitzen für sich den Schwefel vollständig, gerade so wie einige Metalloxyde in hoher Temperatur den Sauerstoff vollständig abgeben. Schwefelgold z. B. zerfällt beim Glühen in Schwefel und Gold. Man darf indess nicht glauben, dass der leichten Zersetzbarkeit des Oxyds eines Metalles auch stets die leichte Zersetzbarkeit seiner Schwefelverbindungen entspricht. Silberoxyd wird in hoher Temperatur sehr leicht zu Metall reducirt, während Silbersulphuret beim Glühen den Schwefel nicht abgiebt.

Wie viele Oxyde beim Erhitzen in einem Strome Wasserstoffgas reducirt werden, so werden auch manche Schwefelmetalle durch Wasserstoffgas reducirt. Schwefelantimon z. B. hinterlässt beim Glühen in Wasserstoffgas metallisches Antimon, indem Schwefelwasserstoffgas entsteht. Hierbei zeigt sich ebenfalls bisweilen das Seite 12 bei der Reduction der Oxyde angeführte anomale Verhalten. Silber wird z. B. im fein zertheilten Zustande, bei mäfsig hoher Temperatur, vollständig in Silbersulphuret verwandelt, aber das Silbersulphuret verwandelt sich, wenn es in Wasserstoffgas erhitzt wird, wieder in metallisches Silber. Auch hier entspricht die Reducirbarkeit der Schwefelverbindungen eines Metalles durch Wasserstoffgas keineswegs der Reducirbarkeit seiner Oxyde durch Wasserstoffgas, jene ist vielmehr weit be-

schränkter; so wird Schwefelkupfer in Wasserstoffgas nicht reducirt, während bekanntlich die Reduction des Kupferoxyds durch Wasserstoffgas sehr leicht erfolgt. Die bei der Reduction der Oxyde so häufig in Anwendung kommende Kohle ist nicht anwendbar zur Reduction der Schwefelmetalle.

Manche Metalle, welche ein grofses Vereinigungsstreben zu Schwefel haben, entziehen den Schwefelverbindungen derjenigen Metalle, deren Vereinigungsstreben zum Schwefel geringer ist, den Schwefel, wenn sie damit geglüht werden. Schmilzt man z. B. Schwefelantimon und Schwefelblei mit Eisen, so werden resp. Antimon und Blei reducirt, indem Schwefeleisen entsteht. Auf diesem Wege wird bisweilen die Reduction mancher Metalle aus ihren natürlich vorkommenden Schwefelverbindungen (Kiesen, Blenden, Glanzen), durch das wohlfeilere Eisen bewerkstelligt; sie heifst dann im Speciellen die Niederschlagarbeit.

Häufiger befolgt man indess einen indirecteren Weg zur Gewinnung der Metalle aus den natürlichen Schwefelmetallen. *Man erhitzt* dieselben nämlich an der Luft, wodurch der Schwefel zu schwefliger Säure und das Metall zu Oxyd oxydirt werden. Die erstere entweicht, das letztere bleibt zurück, gemengt meistens mit etwas Schwefelsäure-Salz, und wird dann auf früher erörterte Weise durch Kohle reducirt. Diese Oxydation der Schwefelmetalle wird das Abschwefeln oder Rösten genannt. Man kann dieselbe im Kleinen sehr leicht am Schwefelkies (Schwefeleisen) beobachten. Erhitzt man nämlich fein gepulverten Schwefelkies in einem schräg liegenden Platintiegel über der Spirituslampe, so erhält man als Rückstand reines rothes Eisenoxyd, indem aller Schwefel zu schwefliger Säure verbrennt. Das Rösten wird, wie neuerlichst Ruolz und Rousseau gezeigt haben, ungemein befördert, wenn man gleichzeitig Wasserdampf mit der Luft über die erhitzten Schwefelmetalle gehen lässt. Schwefelantimon verwandelt sich dann z. B. mit grofser Leichtigkeit vollständig in weifses Antimonoxyd.

Die Verbindungen der Metalle mit Chlor, Brom, Jod u. s. w. werden, *mutatis mutandis*, im Allgemeinen auf gleiche Weise erhalten wie die Schwefelverbindungen der Metalle. Unter günstigen Umständen vereinigen sich wohl alle Metalle direct mit Chlor, Brom und Jod, und wenn die Vereinigung hinreichend schnell erfolgt, wie bei starker Zertheilung der Metalle, oder wenn wegen Flüchtigkeit der entstehenden Verbindung immer neue Flächen des Metalls der Einwirkung des Halyls, besonders des Chlors,

dargeboten werden, so zeigt sich dabei Entwickelung von Wärme und Licht, findet also Verbrennung Statt. So überzieht sich Silber, welches Joddämpfen ausgesetzt wird, sogleich mit einer Schicht Jodsilber; Eisenfeilspähne geben mit Jod zusammengerieben Eisenjodür; Antimon und Wismuth verbrennen zu Chlorüren, wenn sie gepulvert in Chlorgas gebracht werden; Quecksilber verbrennt beim Erwärmen in Chlorgas zu Chlorid.

Der Sauerstoff der Metalloxyde wird in einigen Fällen in höherer Temperatur durch Chlor deplacirt und so Chlorid gebildet unter Freiwerden von Sauerstoff. Kali (Kaliumoxyd) in Chlorgas erhitzt giebt z. B. Chlorkalium. In anderen Fällen muss das Vereinigungsstreben des Chlors zu den Metallen durch das Vereinigungsstreben des Kohlenstoffs zum Sauerstoff unterstützt werden. Thonerde bleibt beim Erhitzen in Chlorgas unverändert, aber ein inniges Gemenge aus Thonerde und Kohle liefert Chloraluminium, indem gleichzeitig Kohlenoxyd entsteht. Ebenso geben Chromoxyd und Titansäure, wenn sie mit Kohle gemengt der Einwirkung von Chlorgas in höherer Temperatur ausgesetzt werden, Chromchlorid und Titanchlorid. Wirkt Chlor (Brom, Jod) auf wässerige Lösungen von Oxyden (alkalischen Basen), so entstehen Chloride und gleichzeitig werden Chlorsäure- oder Unterchlorigsäure-Salze gebildet (Bd. II. 1. Seite 426).

Auch der Schwefel der Schwefelmetalle wird häufig durch Chlor in höherer Temperatur deplacirt, indem zugleich Chlorschwefel entsteht; Schwefeltantal giebt z. B. Chlortantal; Schwefelantimon giebt Antimonchlorür. Man benutzt diese Zersetzung der Schwefelmetalle in einigen Fällen mit Vortheil zur Analyse derselben.

Ein sehr häufig zur Darstellung der Chloride, Bromide u. s. w. befolgter Weg ist die Behandlung der Metalle, der Metalloxyde und der Kohlensäure-Salze oder Schwefelmetalle mit den Wasserstoffsäuren dieser Halyle. Zink, Eisen und Zinn z. B. lösen sich in Chlorwasserstoffsäure zu Chlorzink, Eisenchlorür und Zinnchlorür und Wasserstoff wird frei; Eisenoxyd (Fe_2O_3) löst sich darin zu Eisenchlorid (Fe_2Cl_3); Schwefelantimon (SbS_3) zu Chlorantimon ($SbCl_3$); kohlensaurer Kalk giebt mit wässeriger Jodwasserstoffsäure: Jodcalcium, indem Kohlensäure entweicht und zugleich Wasser gebildet wird.

Die unlöslichen Jodmetalle, Fluormetalle u. s. w. lassen sich sehr bequem durch wechselseitige Zersetzung auflöslicher Jodmetalle, Fluormetalle u. s. w., durch auflösliche Verbindungen

der betreffenden Metalle darstellen. Eine Lösung von Jodkalium giebt z. B. mit einer Lösung von Quecksilberchlorid einen Niederschlag von Quecksilberjodid, mit einer Lösung von essigsaurem Bleioxyd einen Niederschlag von Jodblei; eine Lösung von Cyankalium giebt mit einer Lösung von salpetersaurem Silberoxyd einen Niederschlag von Cyansilber (siehe übrigens auch bei Brom: Bromüre, bei Jod: Jodüre, bei Cyan: Cyanüre u. s. w.).

Ueber die Abscheidung der Metalle aus den Chlormetallen, Jodmetallen u. s. w. kann etwa das folgende Allgemeine gesagt werden. Einige Chlormetalle entlassen schon in höherer Temperatur das Chlor vollständig, z. B. Goldchlorid und Platinchlorid; Andere werden durch Erhitzen unter Wasserstoffgas reducirt. So giebt Eisenchlorür, in einem Strome Wasserstoffgas erhitzt, metallisches Eisen unter Entweichen von Chlorwasserstoffgas, was wiederum den Einfluss der Gas-Atmosphäre bei chemischen Processen darthut (Seite 12). Anstatt des Wasserstoffgases lässt sich bisweilen mit gleichem Vortheil das Ammoniakgas zur Reduction benutzen. Man sättigt dann am besten das Chlormetall mit Ammoniakgas und erhitzt die entstandene Verbindung in einem Strome Ammoniakgas. Vanadsuperchlorid giebt z. B. auf diese Weise metallisches Vanad; Titanchlorid giebt metallisches Titan. Da sich die Chlorverbindungen der Metalle in der Regel leichter rein erhalten lassen als die Oxyde, so ist die Reduction jener durch Wasserstoffgas und Ammoniakgas, der Reduction dieser durch Wasserstoffgas, für die Erzielung eines völlig reinen Metalles, vorzuziehen. Diejenigen Metalle, deren Vereinigungsstreben zu Chlor sehr grofs ist, reduciren andere Metalle, deren Vereinigungsstreben geringer ist, aus den Chlorverbindungen. So entzieht Kalium und Natrium den meisten Chlormetallen das Chlor, was einen häufig betretenen Weg zur Reduction abgiebt; Chlorsilber und Jodsilber werden unter angesäuertem Wasser durch metallisches Eisen oder Zink vollständig reducirt, indem auflösliche Chlorüre oder Jodüre der letztgenannten Metalle entstehen.

Verbindungen der Metalle mit Wasserstoff sind nur in sehr geringer Anzahl bekannt. Diejenigen Metalle, welche den Chloroiden (Oxygenoiden) und den Metalloiden nahe stehen, nämlich das Tellur, das Arsen, das Antimon, bilden, wenn sie mit freiwerdendem Wasserstoff zusammentreffen, gasförmige Wasserstoffmetalle, nämlich Tellurwasserstoff, Arsenwasserstoff und Antimonwasserstoff. Das erstere ist völlig das Analogon von Selenwasserstoff, die letzteren sind dem Phosphorwasserstoff analog. Von

den übrigen Metallen hat bis jetzt nur das Kalium mit Wasserstoff vereinigt werden können.

Die Verbindungen der Metalle mit **Stickstoff** sind erst in neuerer Zeit durch Untersuchungen von **Schrötter** und **Plantamour** gehörig erkannt worden. Man erhält dieselben im Allgemeinen, wenn man über Metalloxyd bei einer gewissen Temperatur Ammoniakgas leitet. Der Wasserstoff des Ammoniaks bildet mit dem Sauerstoff der Oxyde Wasser und der Stickstoff tritt an das Metall. Die Zusammensetzung dieser Verbindungen ergiebt sich hieraus; an die Stelle von 3 Aeq. Sauerstoff, welche durch 3 Aeq. Wasserstoff, die in 1 Aeq. Ammoniak enthalten sind, entfernt werden, tritt 1 Aeq. Stickstoff des Ammoniaks.

Einige Metalle, so Kalium und Natrium, sind im Stande, den Wasserstoff aus dem Ammoniakgas zu deplaciren; sie werden zu Stickstoffmetallen, wenn man sie in diesem Gase erhitzt. Die Veränderungen einiger physikalischen Eigenschaften, welche Eisen und Kupfer beim Erhitzen in Ammoniakgas erfahren, deuten ebenfalls auf eine, wenn auch nur vorübergehende Bildung von Stickstoffmetallen. Mehrere Stickstoffmetalle sind so lose Verbindungen, dass sie in höherer Temperatur und bei Erschütterung explodiren (Stickstoffkupfer, Stickstoffquecksilber).

Ueber die Verbindung der Metalle mit den übrigen Metalloiden, nämlich mit **Phosphor**, **Kiesel**, **Bor**, **Kohlenstoff**, lässt sich wenig Allgemeines sagen, da dieselben wenig gekannt sind. Gegen Phosphor verhalten sich die Metalle ähnlich wie gegen Schwefel; es entstehen nämlich Phosphormetalle beim Zusammenbringen von Metallen und von Metalloxyden mit Phosphor, beim Zusammentreffen von Metalloxyden mit Phosphorwasserstoff auf trockenem oder nassem Wege und beim Glühen von phosphorsaurem Metalloxyd mit Kohle, wenn das Metall aus dem Metalloxyde und der Phosphor aus der Phosphorsäure gleichzeitig reducirt werden. Dass bei der Reduction der Metalle aus den Oxyden durch Kohle häufig kohlenstoffhaltige Reguli resultiren, ist schon oben Seite 12 gesagt worden und ebenso wurde daselbst schon erwähnt, dass bei Gegenwart von Kieselsäure und Borsäure kieselhaltige und borhaltige Metalle auftreten könnten.

Die Verbindungen der Metalle unter einander werden **Legirungen** genannt, die Verbindungen der Metalle mit dem flüssigen Quecksilber heifsen im Speciellen **Amalgame**. Es ist gewiss, dass für diese Verbindungen das Gesetz der Aequivalente eben so gut gilt wie für die übrigen chemischen Verbindungen,

das heifst es ist gewiss, dass auch hier wirkliche chemische Vereinigung stattfindet. Die auffallenden Veränderungen der physikalischen Eigenschaften deuten dies schon an. Das rothe Kupfer giebt mit dem weifsen Zink das goldgelbe Messing; Kupfer giebt mit Zink und Nickel das weifse Argentan; eine geringe Menge von Silber macht das gelbe Gold weifs, eine geringe Menge von Kalium macht das flüssige Quecksilber starr. Aber eben so wie sich Schwefelmetalle, Kohlenstoffmetalle, Kieselmetalle oft in beliebigen Verhältnissen mit Metallen zusammenschmelzen lassen, so lassen sich auch die wirklichen chemischen Verbindungen der Metalle mit Metallen, sowohl mit freiem Metall als auch mit einander selbst zusammenschmelzen, wodurch das Gesetz der Aequivalente gleichsam verwischt wird.

In der Regel gehen bekanntlich fernere Verbindungen innerhalb einer Reihe von Verbindungen vor sich, das heifst, in der Regel vereinigen sich Sauerstoffverbindungen mit Sauerstoffverbindungen, Schwefelverbindungen mit Schwefelverbindungen. Diejenigen Glieder derselben Reihe, welche in chemischer Hinsicht sehr von einander abweichen, sind am meisten geneigt, sich mit einander zu verbinden, so die Sauerstoffsäuren mit den Sauerstoffbasen, die Sulphosäuren mit den Sulphobasen (Sulphide mit Sulphureten). Chloride vereinigen sich mit Chloriden zu Doppelchloriden, Jodide mit Jodiden u. s. w.

Verbindungen verschiedener Reihen verbinden sich gewöhnlich nicht mit einander, sondern zersetzen sich nicht selten gegenseitig, wenn man sie zusammenbringt. So verbinden sich Chlorwasserstoffsäure und Kali nicht mit einander, sondern sie bilden Wasser und Chlorkalium, wie es das folgende Schema zeigt:

Vor der Zerlegung.		Nach der Zerlegung.
Chlorwasserstoffsäure	Wasserstoff ⟶	Wasser.
	Chlor ↘	
Kali	Sauerstoff . . ↗	
	Kalium . . . ⟶	Chlorkalium.

Auf gleiche Weise geben Eisenoxyd und Chlorwasserstoffsäure, wenn man sie zusammenbringt: Wasser und Eisenchlorid, welches mit dem Eisenoxyd correspondirt:

$$3\ HCl \text{ und } Fe_2O_3 \text{ geben } 3\ HO \text{ und } Fe_2Cl_3,$$

und so entstehen in allen Fällen, wo sich ein Metalloxyd in

Salzsäure ohne Entwickelung von Chlor auflöst, nothwendig Chloride, welche mit dem aufgelösten Oxyde correspondiren (siehe oben).

Operment, die sulfarsenige Säure, verbindet sich nicht mit Kali, wenn man es in Kalilauge auflöst, sondern es entsteht eine gewisse Menge arseniger Säure und Kaliumsulphuret:

Vor der Zerlegung.		Nach der Zerlegung.
1 sulpharsenige Säure	1 Arsen . .	Arsenige Säure.
	3 Schwefel.	
3 Kali	3 Sauerstoff	
	3 Kalium . .	3 Kaliumsulphuret.

Hiernach befinden sich zwei Paare Verbindungen verschiedener Reihen in der Flüssigkeit neben einander, eine Sauerstoffsäure, die arsenige Säure, welche sich mit der Sauerstoffbase, dem Kali, verbindet, und eine Sulphobase, das Kaliumsulphuret, welches sich mit der unzersetzten sulpharsenigen Säure verbindet. Wenn man daher Operment in Kalilauge auflöst, so ist das Resultat eine Zerlegung beider Verbindungen und die Entstehung von zwei Salzen verschiedener Reihen, nämlich von arsenigsaurem Kali und sulpharsenigsaurem Kaliumsulphuret (Kaliarseniit und Kaliumsulpharseniit). Eine Vereinigung metallischer Verbindungen der Sauerstoffreihe und der Schwefelreihe findet nur selten Statt. Das Rothspiefsglanzerz ist eine solche Verbindung, und eben so existiren Oxysulphurete von Quecksilber.

Verbindungen von Metalloxyden mit Metallchloriden und anderen Verbindungen, die ein höheres Salzradical enthalten, sind häufiger; aber man darf diese Verbindungen nicht in eine und dieselbe Kategorie mit den Verbindungen von Körpern stellen, welche zu einer und derselben Reihe gehören und welche neutrale Salze sind. Denn das Oxychlorid eines Metalls kann sehr häufig als ein Chlorid betrachtet werden, mit welchem eine bestimmte Menge des Oxyds wie das Constitutionswasser mit einem Salze vereinigt ist. Dies Metalloxyd gehört ebenfalls immer, wie das Wasser, zu der Magnesiumgruppe oder zu einer dieser verwandten Gruppe. Diese Oxychloride kommen dann neben diejenigen Salze der Sauerstoffsäuren zu stehen, welche man gewöhnlich basische Salze nennt; die Oxychloride des Bleis und Kupfers: $PbCl, 3\,PbO$ und $CuCl, 3\,CuO$, neben das basisch essigsaure Bleioxyd und das basisch schwefelsaure Kupferoxyd (Graham).

Von mehreren Chemikern werden indess in vielen Fällen die Oxychloride als Oxyde betrachten, in denen eine bestimmte Menge Sauerstoff durch eine äquivalente Menge Chlor vertreten ist; so die Verbindung der Chromsäure mit dem Chromsuperchloride: $CrCl_3$, 2 CrO_3 als Chromsäure, in welchem ein Antheil des Sauerstoffs durch Chlor vertreten ist, als 3 $Cr_3 \begin{cases} Cl_3 \\ O_6 \end{cases}$ oder Cr_3, $(O_6 Cl_3)$ oder Cr, (O_2Cl). Dieselbe Ansicht lässt sich auch auf die Oxysulphurete, z. B. auf das Rothspiefsglanzerz, ausdehnen; es ist dies ein Vicariren in bestimmten Verhältnissen.

Gruppirung der Metalle. Hämmerbarkeit (Dehnbarkeit und Streckbarkeit) galt nächst dem eigenthümlichen Glanze und der Schmelzbarkeit in früherer Zeit als ein Hauptcharakter der Metalle, weil die den Alten bekannten sechs starren Metalle diese Eigenschaft besafsen. Als man später Wismuth und Antimon und einige andere kennen lernte, denen, bei allen übrigen Eigenschaften der Metalle, die Eigenschaft hämmerbar zu sein abging, unterschied man dieselben als Halbmetalle von jenen eigentlichen Metallen. Diese Eintheilung in Metalle und Halbmetalle, basirt auf Hämmerbarkeit und Sprödigkeit, wurde bei weiterer Vermehrung der Zahl der Metalle lange Zeit hindurch allgemein beibehalten und findet sich noch jetzt gewöhnlich in populären naturwissenschaftlichen Werken. Nach dem Verhalten im Feuer hat man die Metalle, wie schon oben gesagt, in edle und unedle Metalle getheilt; zu den edlen zählte man die, welche im Feuer ihren Glanz, überhaupt ihre metallische Beschaffenheit, behalten, zu den unedlen die, welche sich im Feuer verkalken, das ist, oxydirt werden. Auch das specifische Gewicht der Metalle hat man als Entscheidungsprincip benutzt, man unterscheidet die leichten Metalle, deren specifisches Gewicht unter 5,000 liegt, von den schweren Metallen, deren specifisches Gewicht gröfser ist.

Die Eintheilung der Metalle, welche jetzt die üblichste ist, gründet sich nicht sowohl auf Eigenschaften der Metalle selbst als auf die Eigenschaften der bei Oxydation derselben entstehenden Oxyde. Man unterscheidet nämlich 1) Metalle der Alkalien (Alkalimetalle), 2) Metalle der alkalischen Erden (Erdalkalimetalle), 3) Metalle der Erden (Erdmetalle), 4) Erzmetalle. Die Alkalimetalle, Kalium, Natrium, Lithium, bilden mit Sauerstoff in Wasser leicht lösliche Oxyde (die Alkalien), deren Verbindungen

mit Kohlensäure ebenfalls in Wasser leicht löslich sind. Die Erdalkalimetalle, Barium, Strontium, Calcium, Magnesium, bilden mit Sauerstoff in Wasser schwer lösliche Oxyde (die alkalischen Erden), deren neutrale Kohlensäure-Salze unlöslich in Wasser sind. Die Erdmetalle, Aluminium, Beryllium, Zirconium, Norium, Thorium, Yttrium, Terbium, Erbium, bilden mit Sauerstoff in Wasser unlösliche und ungefärbte Oxyde (die Erden), die sich entweder nicht mit Kohlensäure vereinigen oder deren neutrale Kohlensäure-Salze in Wasser unlöslich sind. Die Erzmetalle, die übrigen Metalle, sind die früher bekannten Metalle, deren in der Natur vorkommende Verbindungen meist Erze genannt werden, ihre Oxyde (in specie Metalloxyde genannt) sind unlöslich in Wasser, häufig gefärbt, und auch die Kohlensäure-Salze sind unlöslich.

L. Gmelin in seinem Handbuche theilt die Metalle auf folgende Weise:

A) Leichte Metalle. Specifisches Gewicht zwischen 0,86 und 5,00. Grofse Verwandtschaft zum Sauerstoff, damit fast nur Basen bildend.

a) Alkalimetalle. Zersetzen bei 0° des Wassers heftig. Geben mit Sauerstoff die Alkalien, welche farblose Salze liefern, wenn die Säure ungefärbt ist.

α) Kalium, Natrium, Lithium. Bilden mit Sauerstoff die leichtlöslichen Alkalien, welche mit Kohlensäure, Phosphorsäure, Schwefelsäure, lösliche Salze geben.

β) Barium, Strontium, Calcium. Bilden mit Sauerstoff die weniger löslichen erdigen Alkalien oder alkalischen Erden, deren neutrale Kohlensäure-, Phosphorsäure- und Schwefelsäure-Salze sich nicht oder schwierig in Wasser lösen.

b) Erdmetalle: Magnesium, Cerium, Lanthan (wohl auch Didym), Yttrium (wohl auch Erbium, Terbium), Beryllium, Aluminium, Thorium, Zirconium (wohl auch Norium und die beiden noch nicht benannten Metalle Svanberg's). Zersetzen das Wasser nicht oder nur langsam in der Kälte, meist leicht in der Wärme und bei Zusatz einer Säure. Geben mit Sauerstoff die Erden. Diese verlieren ihren Sauerstoff nicht beim Glühen mit Kohle. Schwefelwasserstoff-Ammoniak fällt aus ihren Salzen nicht Schwefelmetalle, sondern Hydrate der Erden.

B) Schwere Metalle. Specifisches Gewicht zwischen 5,30 und 22,00. Einige derselben bilden mit Sauerstoff nicht allein Basen, sondern auch Säuren.

a) Unedle oder nicht für sich reducirbare Metalle.

α) Spröde, sonst Halbmetalle genannt.

αα) Schwierig schmelzbare: Titan, Tantal, Wolfram, Molybdän, Vanad, Chrom, Uran und Mangan. Bilden mit Sauerstoff nur wenige schwache Salzbasen, viele starke Säuren. Die Auflösung ihrer Salze, mit Ausnahme der des Molybdäns, wird durch Schwefelwasserstoff nicht gefällt.

ββ) Leicht schmelzbare oder verdampfbare: Arsen, Antimon, Tellur, Wismuth. Bilden mit Sauerstoff wenige schwache Basen, viele starke Säuren. Aus der Auflösung ihrer Salze fällt Schwefelwasserstoff Schwefelmetalle.

β) Dehnbare. Sonst vollkommene unedle Metalle genannt. Zink, Cadmium, Zinn, Blei, Eisen, Kobalt, Nickel, Kupfer. Verwandtschaft zum Sauerstoff bedeutend. Bilden mit weniger Sauerstoff starke Basen, mit mehr schwache Säuren. Die Salzlösungen sind theils durch Schwefelwasserstoff, theils nur durch Schwefelwasserstoff-Ammoniak fällbar.

b) Edle, für sich reducirbare Metalle: Quecksilber, Silber, Gold, Platin, Palladium, Rhodium, Iridium, Osmium, Ruthenium. Verwandtschaft zum Sauerstoff gering. Die Oxyde verlieren den Sauerstoff beim Erhitzen für sich, sie sind meistens Salzbasen, zum Theil schwache Säuren. Die Salzlösungen werden durch Schwefelwasserstoff gefällt.

Berzelius (Lehrbuch) hat folgende Eintheilung:

I. Metalle der Alkalien und Erden: Kalium, Natrium, Lithium, Barium, Strontium, Calcium, Magnesium, Aluminium, Beryllium, Yttrium, Erbium, Terbium, Zirconium (auch wohl Norium), Thorium.

II. Metalle der eigentlich sogenannten Metalloxyde und Metallsäuren.

1) Elektronegative Metalle, das heifst solche, deren Sauerstoffverbindungen meistens Säuren sind: Selen, Tellur, Ar-

sen, Chrom, Vanad, Molybdän, Wolfram, Antimon, Tantal, Titan.

2) Elektropositive Metalle, welche mit Sauerstoff vorzugsweise Basen bilden. Gold, Osmium, Iridium, Platin, Rhodium, Palladium (auch Ruthenium), Silber, Quecksilber, Uran, Kupfer, Wismuth, Zinn, Blei, Chinium, Zink, Nickel, Kobalt, Eisen, Mangan, Cer, Lanthan, Didym.

Für das vorliegende Lehrbuch ist, mit einigen Abänderungen, die von Graham vorgeschlagene Gruppirung gewählt worden, welche, unter Berücksichtigung der gewöhnlichen Eintheilung, diejenigen Metalle neben einander bringt, die durch Isomorphie ihrer Verbindungen in natürlicher Verwandtschaft zu einander stehen.

I. Metalle der Alkalien — drei Metalle.

	Oxyde.
Kalium	Kali
Natrium	Natron
Lithium	Lithion
Anhang.	
Ammonium.	

II. Metalle der alkalischen Erden — vier Metalle.

	Oxyde.
Barium	Baryt
Strontium	Strontian
Calcium	Kalk
Magnesium	Magnesia.

III. Metalle der Erden — zehn Metalle.

	Oxyde.
Aluminium	Thonerde
Beryllium	Beryllerde
Zirconium	Zirconerde
Norium	Norerde
Zwei nicht benannte Metalle	
Yttrium	Ytterde
Terbium	Terbinerde
Erbium	Erbinerde
Thorium	Thorerde.

IV. Metalle, welche zwischen den Erdmetallen und Erzmetallen stehen — drei Metalle.

Cer	Didym.
Lanthan	

V. Erzmetalle.

1) Metalle, deren nach der Formel: RO zusammengesetzte Oxyde mit Magnesia isomorph sind, mit Wismuth eilf Metalle.

Mangan	Zink
Eisen	Cadmium
Kobalt	Kupfer
Nickel	Blei
Uran	Wismuth.
Chrom	

2) Metalle, deren Oxyde durch Isomorphie mit der Magnesiagruppe verwandt sind — acht Metalle.

Zinn	Wolfram
Titan	Vanadium
Tantal (?)	Molybdän
Niobium (?)	Tellur.

3) Metalle, welche mit Phosphor isomorph sind — zwei Metalle.

Arsen	Antimon.

4) Metalle, deren Oxyde durch Erhitzen zu Metallen reducirt werden — drei Metalle.

Quecksilber	Gold.
Silber	

5) Metalle des gediegenen Platins (zum Theil edle Metalle) — sechs Metalle.

Platin	Ruthenium
Palladium	Rhodium
Iridium	Osmium.

Die Benennung: Metalle rührt, wie Plinius angiebt, aus dem Griechischen her und erinnert daran, dass das Vorkommen eines Metalles nie vereinzelt ist, sondern dass die Gänge derselben hintereinander, *μετ' ἄλλα*, gefunden werden.

Bei den Alten findet sich keine Ansicht über die Zusammensetzung der Metalle entwickelt; doch scheint es, als ob man an eine noch fortdauernde Bildung dieser Körper geglaubt habe. In den Schriften der arabischen Chemiker ist die erste Theorie über

die Zusammensetzung derselben aufgestellt. Quecksilber mit Schwefel verbunden ist nach Geber die Materie der Metalle; auch Arsenik nennt er als dritten Bestandtheil, fügt jedoch hinzu, dieser sei dem Schwefel ganz analog. Die Verschiedenheit der Metalle ist nach ihm durch das verschiedene Verhältniss und die verschiedene Reinheit dieser Bestandtheile bedingt. Der Schwefel ist die Ursache der Verbrennlichkeit und meist auch der Farbe und je nach dem Grade des Fixirtseins wirkt ein Gehalt an ihm das Schmelzen fördernd oder hindernd.

Bis zum vierzehnten Jahrhunderte stimmen alle Chemiker Geber's Ansichten bei. Im funfzehnten Jahrhunderte wird, neben Schwefel und Quecksilber, auch das Salz als ein Bestandtheil der Metalle angenommen. Wenn es bei den früheren Chemikern unentschieden bleibt, ob die angenommenen Bestandtheile der Metalle mit dem darstellbaren Schwefel und Quecksilber für identisch gehalten werden, so spricht es Basilius Valentinus entschieden aus, dass dem nicht so sei. »Mercurius selbst ist metallum« sagt er, »kann deshalb kein Samen sein — So auch ist der gemeine Sulphur des Metalles Speise, wie kann er denn Samen sein?« — Boyle bestritt die Zusammensetzung der Metalle aus Quecksilber, Schwefel und Salz und Kunkel, dass Schwefel darin enthalten sei. Becher stellte die Ansicht auf, dass sie aus verschiedenen einfachen Erden bestehen, deren eine bei der Verkalkung abgeschieden werde, bezeichnete diese Bestandtheile jedoch gleichfalls noch als Schwefel, Quecksilber, Salz oder brennbare Erde. Stahl gründet sodann die lange herrschend gebliebene Theorie, dass die Metalle aus eigenthümlichem Metallkalke und Phlogiston bestehen (Thl. I. Seite 27). Abweichende Meinungen darüber äufserten Hoffmann und Boërhave, aber Stahl's Lehre wurde als die allgemeine angenommen; den Zustand ihrer weitesten Ausbildung erlangte sie um 1770. Sie wurde durch Lavoisier gestürzt, welcher die Metalle als einfache Körper betrachtete und dessen Meinung gegen die der Phlogistiker die Oberhand behielt, welche Wasserstoff, der mit Phlogiston identisch sei, in den Metallen nachweisen wollten. Spätere Versuche, einzelne Metalle als Wasserstoffverbindungen zu betrachten, blieben ohne Einfluss auf die Wissenschaft (Kopp, Geschichte der Chemie. Bd. III. S. 89 u. f.).

I. Metalle der Alkalien.

Selbst noch nachdem Lavosier die Metallkalke als Oxyde erkannt hatte, wurden die Alkalien, alkalischen Erden und Erden für eine besondere Classe von einfachen Körpern gehalten, bis Davy's herrliche Entdeckung des Kaliums über dieselben Licht verbreitete, und bewies, dass auch sie Oxyde besonderer Metalle seien. Die Namen, welche er diesen metallischen Radicalen gegeben hat, sind von den Namen ihrer Oxyde abgeleitet, z. B. Kalium von Kali, Calcium von *calx*, dem lateinischen Namen für Kalk, und die älteren Namen der Oxyde hat man für gewöhnlich beibehalten: man sagt Kali für Kaliumoxyd, Thonerde für Aluminiumoxyd u. s. w.

Kalium.

Zeichen: Ka oder K. — Atomgewicht oder Aequivalent: 489 oder 39,12 (488,94 Marignac, 489,3 Pelouze und Loevel).

Im Jahre 1807 machte H. Davy die wichtige Entdeckung, dass das Kali durch eine kräftige Volta'sche Batterie in Kalium und Sauerstoff zerlegt wird. Er brachte ein angefeuchtetes Stück Aetzkali auf ein Platinschälchen, das mit dem negativen Pole einer Volta'schen Säule in Verbindung stand, und berührte es mit einem vom positiven Pole ausgehenden Platindrahte. Das Aetzkali kam in Fluss, Kaliumkügelchen setzten sich an das Platinschälchen an und wurden, ehe sie verbrannten, hinweggenommen und unter Steinöl gebracht. Davy wandte, um diese Zerlegung zu bewerkstelligen, eine Batterie von 200 Paaren vierzölliger Platten an, aber man kann Kaliumamalgam leicht durch einfachere Volta'sche Apparate, wie sie Theil I. Seite 164 u. f. beschrieben, erhalten. Seebeck hat ein Mittel angegeben, das ausgeschiedene Kalium sicherer zu sammeln (Theil I. Seite 176), aber diese Processe geben doch immer nur sehr geringe Mengen Kalium. Bald, nachdem die Existenz dieses Me-Metalles erwiesen war, entdeckten Gay-Lussac und Thénard, dass das Kali bei Weifsglühhitze vom Eisen zersetzt wird, und sie gründeten hierauf eine Darstellungsmethode, nach welcher

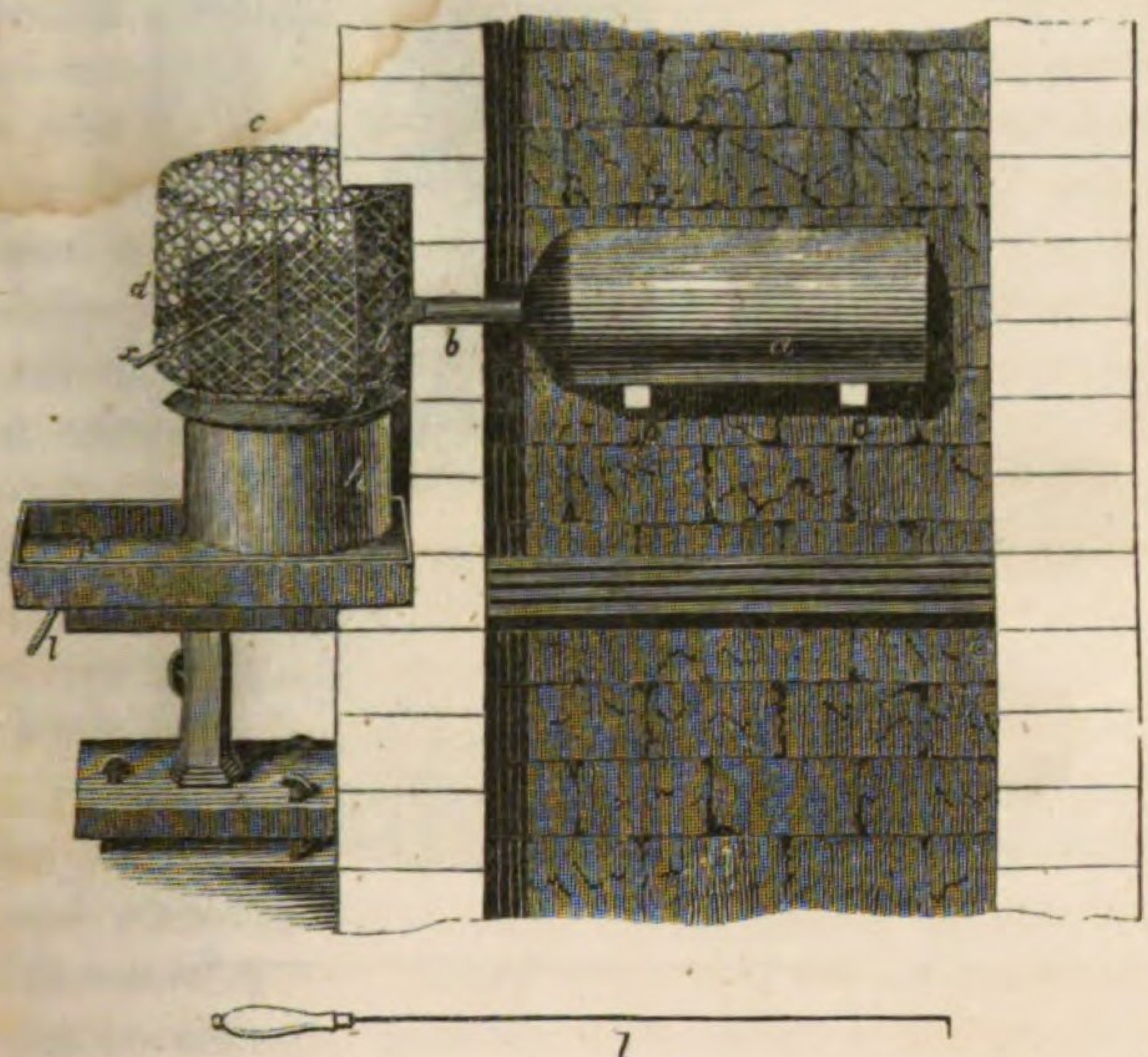
man des Metall in gröfserer Menge erhielt. Später fand Curaudau, dass das Kali, wie die Oxyde der gewöhnlichen Metalle, auch durch Kohle zerlegt werde, und jetzt gewinnt man alles Kalium mittelst Kohle aus dem kohlensauren Kali, nach einem von Brunner angegebenen und von verschiedenen Chemikern verbesserten Verfahren.

Wenn man Metalloxyde durch Kohle desoxydiren will, so muss die letztere höchst fein zertheilt und sehr innig mit dem erstern gemengt sein. Das kohlensaure Kali, welches man zur Darstellung des Kaliums benutzt, erfordert besondere Vorsichtsmafsregeln, um eine innige Mischung desselben mit Kohle zu erhalten, weil es in der Rothglühhitze schmilzt, und die Kohle dann auf dem geschmolzenen Salze schwimmt. Ein sehr inniges Gemenge von kohlensaurem Kali und Kohle erhält man durch Glühen eines Kalisalzes, welches eine organische Säure enthält, die bei der Zersetzung viel Kohle hinterlässt; mengt man dies kohlenhaltige kohlensaure Kali dann mit noch einer Quantität sehr grobkörniger Kohle, so zieht sich das schmelzende Kalisalz in diese ein, wie das Wasser in einen Schwamm, und es wird der erwähnte Uebelstand dadurch vermieden. Man operirt auf folgende Weise. Roher Weinstein (zweifach weinsaures Kali) wird in einem gut bedeckten Tiegel so lange geglüht, als noch brennbare Gase entweichen. Die zurückbleibende schwarze Masse, welche ein Gemenge von kohlensaurem Kali und Kohle ist, wird dann, noch warm, pulverisirt und mit dem zehnten Theile vom Gewichte des angewandten Weinsteins, kleinen Kohlenstücken oder sehr grob pulverisirter Kohle, von der man das feine Pulver abgesiebt hat, innig gemengt. Hierauf schüttet man das Gemenge in eine Flasche von Schmiedeeisen. Die Flaschen, in welchen das Quecksilber von Idria in den Handel gebracht wird, eignen sich sehr gut dazu. Man glüht dieselben vor der Anwendung aus, um das Quecksilber, was sie noch enthalten, auszutreiben, lässt das Schraubengewinde des Halses ausfeilen und dann ein, 4 bis 5 Zoll langes, eisernes Rohr durch Einschleifen dicht in die Oeffnung passend machen. Die Flasche und das Rohr bilden so eine Retorte, welche man horizontal in einen Ofen legt, wie es die Figur 1 zeigt.

a ist die Flasche, sie ruht auf zwei, in einer Höhe von 5—6 Zoll über dem Roste, quer durch den Ofen gehenden Eisenstäben *o o*, und wird auf diesen mittelst Draht befestigt. Das eingeschliffene Rohr *b* geht durch eine Oeffnung in der vordern Wand des Ofens, die deshalb nicht sehr dick sein darf, oder in welche man

noch zweckmäfsiger eine durchbohrte Eisenplatte einsetzt. Als Vorlage für das destillirende Kalium dient ein Gefäfs, dessen Form und Einrichtung die Figur 2 zeigt.

Fig. 1.



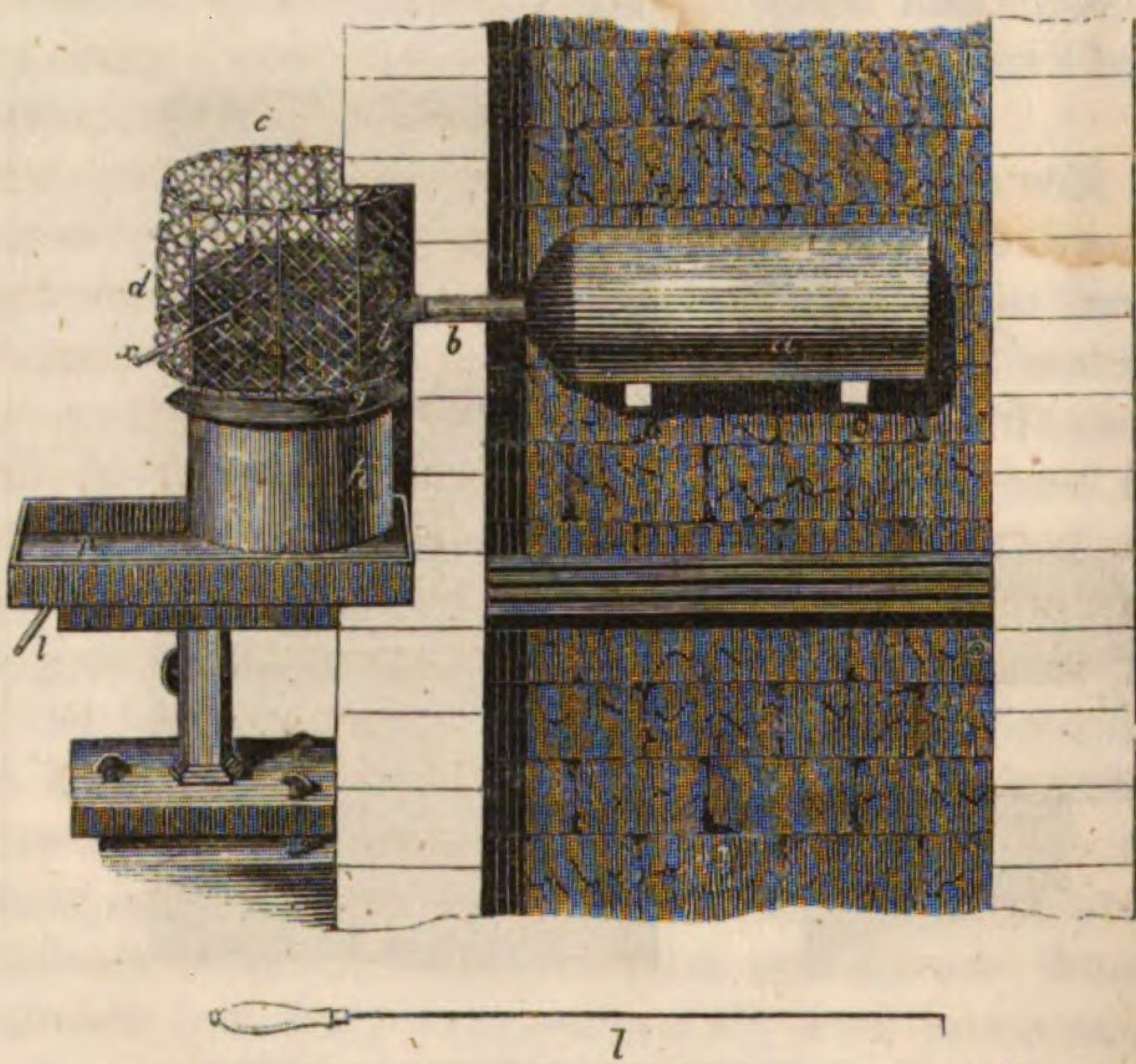
Es besteht aus zwei kupfernen hart gelötheten Cylindern oder ovalen Büchsen, von denen der eine *b n d* in den andern *g h k* passt, so dass beide einen Behälter bilden, von welchem *b n d* der Deckel ist. Dieser obere Theil *b n d* ist, wie man sieht, durch eine Scheidewand *i* von der ganzen Länge desselben, in zwei Hälften getheilt. Ein angelötheter kupferner dachartiger Rand *g* (Fig. 1 und 2) ist in solcher Höhe angebracht, dass dieser Theil bis auf die Entfernung von ohngefähr zwei Zoll vom Boden des untern Theiles in diesen hinabreicht; er dient zugleich dem Cylinder von netzförmig geflochtenem Drahte *d c* (Fig. 1), in welchen man während der Destillation Eis zur Abkühlung legt, als Stützpunkt, und leitet auch das durch Schmelzen dieses Eises entstehende Wasser ab. Dies fällt in den Trog *p* (Fig. 1), aus dem es durch die Röhre *l* abläuft. Am obern Theile des Gefäfses *b n d* sind bei *d* und *b* zwei kurze kupferne Röhren (Tillen) befindlich. Das Kupfer der Tille *d* ist an dem äufsersten Ende sehr

Fig. 2.



dünn und eingeschnitten, so dass es federt, sie schliefst dadurch dicht an das eiserne Rohr *b* der eisernen Flasche an, welches in

Fig. 3.



sie gesteckt wird und welches vorher durch Aufschleifen gut passend gemacht ist. Die andere Tille *b*, welche der vorigen genau gegenüber steht, wird durch einen Kork verschlossen. In der Scheidewand *i* ist eine Oeffnung befindlich, so dass ein eiserner Bohrer, zu einem Zwecke, welcher sich aus Späterem ergeben wird, durch die Oeffnungen *b* und *d* gesteckt werden kann. Endlich befindet sich noch an demselben Theile der Vorlage eine dritte Tille *x*, Fig. 3, in welche mittelst eines durchbohrten Korkes ein Glasrohr befestigt wird, die dem entweichenden Gase den Ausweg gestattet. Die Vorlage füllt man bis zu ohngefähr einem Drittheil ihrer Höhe mit destillirtem Steinöl an, einer Flüssigkeit, welche keinen Sauerstoff enthält.

Um die Gröfse der einzelnen Theile abnehmen zu können, ist zu bemerken, dass die Länge der Flasche 11 Zoll, die Dicke 4 Zoll beträgt, und dass nach diesem Mafsstabe die anderen Theile gezeichnet sind.

Das Anlegen der Vorlage an die Röhre *b* der Flasche wird nicht eher bewerkstelligt, als bis die letztere rothglühend geworden ist, damit auch die letzten Spuren von Feuchtigkeit und von

Quecksilberdampf ausgetrieben werden, es zeigen sich dann im Innern der Flasche die grünen Dämpfe von Kalium, und diese entzünden sich, sobald sie aus der Flasche entweichen. Anfangs ist die Verbindung der Vorlage mit der Flasche nicht völlig dicht, es entweicht ein wenig Kaliumdampf aus den Fugen, aber das Kali, welches durch Verbrennen desselben entsteht, verschliefst sogleich jede Fuge. Die Operation gelingt am besten, wenn das Rohr *b* so kurz ist, dass es während des ganzen Verlaufs der Destillation völlig glüht, es darf daher nur so viel aus dem Ofen heraussteben, dass die Vorlage eben darauf befestigt werden kann, und die Wand des Ofens muss an der Stelle sehr dünn sein und, wie oben gesagt, am besten aus einer durchbohrten Eisenplatte bestehen. Ist das Rohr *b* durchgehends glühend und wird die Vorlage unausgesetzt durch Eis so stark als möglich abgekühlt, so geht die Destillation bisweilen ohne alle Unterbrechungen vor sich; das Kalium fällt tropfenweis in die Vorlage herab. Bisweilen aber wird das Rohr *b* verstopft, was man daran erkennt, dass die Dämpfe aus *x* sparsamer zu entweichen anfangen. Man muss dann die Verstopfung sogleich, mit Hülfe eines langen und scharfen Hohlbohrers, welcher mit einem hölzernen Quergriffe versehen ist, beseitigen. Ist die Verstopfung schon vollständig, so gelingt das Oeffnen der Röhre schwierig und wenn es gelingt, kann glühende Masse durch das comprimirte Gas herausgeschleudert werden. Es ist deshalb nothwendig, die Hände durch Handschuhe zu schützen und sich zur Seite zu stellen. Das am Bohrer sitzende Kalium schabt man schnell unter Steinöl ab. Lässt sich die Röhre nicht wieder öffnen, so muss man sofort den Process unterbrechen. Dies geschieht dadurch, dass man das Feuermaterial in den Aschenraum fallen lässt, und um dies bewerkstelligen zu können, geht der Rost beweglich in einer Angel.

Als Feuermaterial benutzt man am zweckmäfsigsten ein Gemenge aus 3 Thln. Holzkohle und 1 Thl. Coaks; den Zug im Ofen regulirt man durch den Schieber im Schornsteine. Man wärmt gelinde an und steigert die Hitze bis zum starken Weifsglühen, indem man fortwährend die Kohlen mittelst einer eisernen Stange nachstöfst, damit sie nicht hohl brennen. Die Stärke, mit welcher die Dämpfe aus dem Rohre *x* entweichen, dient als Anhaltspunkt für die Leitung des Feuers.

Sobald die Masse erschöpft ist, oder der Process wegen nicht zu beseitigender Verstopfung der Röhre oder Durchlöche-

rung der Flasche unterbrochen werden muss, entfernt man das Eis von der Vorlage, hält dann beide Theile mittelst eines Tuches fest, zieht den obern Theil von der Röhre ab, wozu oft leise Hammerschläge erforderlich sind, verschliefst diese Mündung der Vorlage mit einem Stöpsel und lässt sie ein wenig abkühlen. Hierauf nimmt man sogleich den obern Theil der Vorlage aus dem untern heraus, befeuchtet die an beiden Theilen angesetzte Masse schnell mit Steinöl, damit sie sich nicht an der Luft entzündet, kratzt sie ab, und bringt sie schnell unter Steinöl. Die hierbei oft eintretende Entzündung des Steinöls löscht man durch Bedecken der Behälter mit Brettchen oder mit einem Tuche.

Verfährt man auf diese Weise, so erfolgt keine Explosion. Lässt man dagegen die Vorlage lose verschlossen längere Zeit, z. B. über Nacht, stehen, so treten dann beim Auseinandernehmen oft die gefährlichsten Explosionen ein, bei denen verbrennende Kaliummasse mit gröfster Heftigkeit umhergeschleudert wird. Die Ursache dieser Explosion ist nicht ermittelt (Pleischl, Gmelin).

Kalium und Kohlenoxydgas sind hauptsächlich die Producte von der Zersetzung des kohlensauren Kalis, aber es treten dabei auch noch andere Substanzen auf. Man findet in der Vorlage aufser dem Kalium eine schwarze Masse, die viel Kalium enthält, und wahrscheinlich eine Verbindung von Kalium mit Kohlenoxyd ist. Diese schwarze Masse erzeugt sich in um so gröfserer Menge, je weniger das Rohr *b* während des Processes glühend erhalten wird, weil dann das Kalium, welches sich in demselben ansammelt, längere Zeit und bei niederer Temperatur mit dem entweichenden Kohlenoxydgas in Berührung bleibt. Durch Wasser wird die schwarze Masse, welche das Material für die Bereitung von Krokonsäure und Rhodizinsäure abgiebt, unter Explosion mit violetter Flamme zerlegt, es entsteht oxalsaures und krokonsaures Kali. Auch mechanisch übergerissenes Kohlenpulver und Kali findet sich in der Vorlage.

Das gewonnene Kalium, welches Kohle chemisch gebunden enthält (?), wird zusammen mit der schwarzen Masse einer zweiten Destillation unterworfen. Man bedient sich als Retorte einer eisernen Büchse, in deren Oeffnung ein gebogener Flintenlauf eingeschliffen ist, und lässt den letztern während der Destillation die Oberfläche von rectificirtem Steinöl nur eben berühren. Man kann auch das erhaltene rohe Kalium in ein mäfsig feines leinenes Läppchen binden und in kochendem Steinöl auspressen.

Pleischl erhielt aus 36 Unzen Weinsteinkohle (aus 6 Pfunden rohem Weinstein) mit 6 Unzen Kohle gemengt 9¼ Unzen Kalium, also nicht völlig die Hälfte vom Kaliumgehalte des kohlensauren Kalis.

Fast allgemein wird empfohlen, die eiserne Flasche bei der Darstellung des Kaliums mit einem Beschlage zu versehen. Man lässt die Flasche mit Draht dicht aber lose umstricken und trägt den Beschlag, welcher aus groben Quarzsand und wenig Thon, oder aus einem Gemische von 2 Thln. gestofsenen hessischen Schmelztiegeln, 1 Thl. Pfeifenthon und Kuhhaaren bestehen kann, in mehreren Lagen auf und trocknet ihn vollständig. Auch das Eisen und das Mauerwerk des Ofens kann mit einem solchen Beschlage überzogen werden. Die Erfahrungen, welche Schödler im Laboratorium zu Giefsen bei der Darstellung des Natriums gemacht hat, lehren, dass durch einen vermehrten Zusatz von grob pulverisirter Kohle die Ausbeute an Metall sehr vergröfsert und der Process sehr erleichtert wird (siehe Natrium). Zur Füllung einer eisernen Quecksilberflasche können ohngefähr 20 Unzen Weinsteinkohle verwandt werden.

Bei gewöhnlicher Temperatur ist das Kalium starr, aber so weich, dass es sich zwischen den Fingern wie Wachs kneten lässt. Die frische Schnittfläche ist weifs mit einem Stich ins Bläuliche, aber sie wird an der Luft sogleich mit einem Hauche von Oxyd bedeckt. Beim Gefrierpunkte ist es spröde und scheint in Würfeln zu krystallisiren, bei 25° C. ist es halbflüssig, bei 55° C. ganz flüssig. Es leitet gut Wärme und Elektricität. Es lässt sich in schwacher Rothglühhitze destilliren und bildet dabei einen grünen Dampf. Das specifische Gewicht ist weit geringer als das des Wassers, nämlich 0,865 bei 15° C.

An der Luft oxydirt es sich allmälig, ohne sich zu entzünden; erhitzt man es aber bis zum Verdampfen, so fängt es Feuer und brennt mit violetter Flamme. Die Begierde, mit welcher sich das Metall mit Sauerstoff verbindet, zeigt sich am deutlichsten, wenn man dasselbe auf Wasser wirft. Es zersetzt nämlich augenblicklich das Wasser unter so heftiger Wärmeentwickelung, dass es selbst zugleich mit dem entweichenden Wasserstoffgase zu brennen anfängt, indem es auf dem Wasser hin und her getrieben wird. Es bleibt dabei eine Kugel von geschmolzenem Kali zurück, welche noch einige Secunden lang auf der Oberfläche des Wassers schwimmt, zuletzt aber unter Bildung von Wasser-

dampf zerspringt, nämlich dann, wenn ihre Temperatur zu einem gewissen Grade herabgesunken ist, indem sie ganz dasselbe Phänomen zeigt, wie ein Tropfen Wasser auf einer heifsen Metallfläche (Thl. I. Seite 71). Weil das heifse Kali bei diesem Versuche umhergeschleudert wird, so muss man das Gefäfs nach dem Verlöschen des Kaliums mit einer Glasglocke bedecken.

Unter allen Körpern scheint das Kalium bei nicht zu hoher Temperatur die gröfste Verwandtschaft zum Sauerstoff zu haben. Es zersetzt Stickstoffoxydul- und Stickstoffoxyd- und auch Kohlenoxydgas bei Rothglühhitze, obgleich, wie wir gesehen haben, das Kali in der Weifsglühhitze durch Kohle reducirt wird. Es ist schon früher gesagt worden, dass die Oxyde und Fluoride vom Bor und Kiesel durch Kalium zersetzt werden und diese Elemente, so wie einige Metalle der Erden, werden durch das Metall erhalten. In der That ist das Kalium eins der wichtigsten Reductionsmittel.

Verbindungen des Kaliums.

Mit Sauerstoff bildet das Kalium ein basisches Oxyd, das Kaliumoxyd (das Alkali Kali), ein Suboxyd und ein Superoxyd.

Kaliumsuboxyd. Wenn man Kalium in dünnen Scheiben in einer zur Verwandlung in das folgende Oxyd, das Kali, unzureichenden Menge von Luft erwärmt, oder wenn man Kali oder Kalihydrat mit Kalium mäfsig stark erhitzt, so resultirt eine graue spröde Masse, welche für Kaliumsuboxyd gehalten wird. Dasselbe giebt beim starken Glühen unter Ausschluss der Luft Kalium aus und hinterlässt Kali, verbrennt an der Luft schon bei 20 bis 25° C. zu Oxyd und Superoxyd und wird durch Wasser unter Entwickelung von Wasserstoffgas ohne Feuererscheinung in Kalihydrat verwandelt.

Kali, Kaliumoxyd. *Potasse* der Franzosen, *potash* der Engländer; früher: Pflanzenalkali, vegetabilisches Laugensalz. — Formel: KaO. — Atomgewicht oder Aequivalent: 589 oder 47,12. — In 100: Kalium 83,03, Sauerstoff 26,97.

Das Kali ist in der Natur sehr verbreitet. Es findet sich mit Kieselsäure verbunden in den verbreitetsten der Mineralien, dem Feldspath und Glimmer, in dem durch Zersetzung des Feldspaths entstandenen Thon und deshalb in jeder Ackerkrume. Niemals oder doch nur ganz ausnahmsweise werden indess Mineralien zur Gewinnung von Kaliverbindungen benutzt, man lässt die Pflanzen

dem Chemiker vorarbeiten (vergl. Phosphorsäure Bd. II. 1. S. 365). Die Pflanzen entnehmen dem Boden Kali und verwenden es zum Theil zum Sättigen der durch den Lebensprocess gebildeten organischen Säuren, z. B. der Weinsäure und Oxalsäure. So wird das Kali einer grofsen Masse der Erde in den Pflanzen concentrirt und zugänglicher gemacht. Aus dem gegohrenen Safte der Weinbeeren, dem Weine, lagert sich zweifach weinsaures Kali ab, aus dem Safte der Oxalis- und Rumex-Arten kann zweifach oxalsaures Kali erhalten werden. Beide Salze hinterlassen beim Glühen, in Folge der Zersetzung der organischen Säuren, kohlensaures Kali. Beim Verbrennen der Pflanzen der Binnenländer entsteht auf gleiche Weise kohlensaures Kali, und zieht man die Asche dieser Pflanzen mit Wasser aus, so erhält man eine Lösung von kohlensaurem Kali, schwefelsaurem Kali und Chlorkalium. Die Pflanzen sind in der That die Hauptquelle, welche uns die Kaliverbindungen liefern (siehe Pottasche). Durch die Pflanzennahrung gelangt das Kali in den Thierkörper. In neuerer Zeit hat man angefangen, die, in Rücksicht auf den Procentgehalt, geringe Menge von Kalisalzen zu gewinnen, welche in dem Meerwasser enthalten ist.

Wenn man das Kali aus seinen Salzen auf nassem Wege abscheidet, so vereinigt sich dasselbe sogleich mit Wasser zu einem Hydrat, welches selbst bei Glühhitze das Wasser nicht entlässt, sondern dabei unverändert verdampft. Nur mit Hülfe von Kalium lässt sich das reine Kali, das Kaliumoxyd, darstellen.

Kalium in dünnen Scheiben verwandelt sich in trockner Luft in Kaliumoxyd, und wenn man 1 Aeq. Kalihydrat mit 1 Aeq. Kalium erhitzt, so entsteht ebenfalls wasserfreies Oxyd, indem das Kalium durch den Sauerstoff des Wassers des Hydrats oxydirt wird: KaO, HO und Ka geben 2 KaO und H.

Das Oxyd ist grauweifs, schmilzt bei Rothglühhitze, verdampft in sehr hoher Temperatur. Mit Wasser verbindet es sich unter Feuererscheinung zu Hydrat; die Eigenschaften, welche seine wässerige Lösung zeigt, gehören daher im Allgemeinen dem Hydrate an.

Kalihydrat (Aetzkali). — Formel: KaO, HO. — Atomgewicht oder Aequivalent: 701,5 oder 56,12. — In 100: Kali 83,97, Wasser 16,03.

Man stellt sich das Kalihydrat aus dem kohlensauren Kali oder für gewöhnliche Anwendungen aus der gereinigten Pottasche, mit Hülfe von gebranntem Kalk, dar. Der gebrannte Kalk wird

auf einmal mit so viel, nicht zu kaltem, Wasser übergossen, dass dasselbe mehrere Zoll hoch darüber zu stehen kommt, wodurch er sich unter heftigem Aufwallen in einen höchst zarten unfühlbaren Kalkbrei verwandelt (Mohr). Man löst dann das kohlensaure Kali in 10 bis 12 Thln. Wasser auf, erhitzt die Auflösung in einem eisernen (oder silbernen), mehr hohen als weiten Kessel bis zum Sieden und trägt, unter fortwährendem Sieden, nach und nach Portionen des Kalkbreis hinein, so lange, bis eine abfiltrirte Probe der Flüssigkeit beim Eingiefsen in Salzsäure oder verdünnte Schwefelsäure kein Aufbrausen erzeugt oder beim Eintröpfeln in Kalkwasser keinen Niederschlag hervorbringt. Zwischen dem Eintragen der verschiedenen Portionen lässt man stets einige Minuten vergehen, damit der entstandene kohlensaure Kalk durchs Sieden körnig wird. Der Kalk entzieht bei diesem Processe dem kohlensauren Kali die Kohlensäure und wird zu kohlensaurem Kalk (KaO, CO_2 und CaO geben CaO, CO_2 und KaO) oder: Kalkhydrat und kohlensaures Kali geben Kalihydrat und kohlensauren Kalk (CaO, H_2O und KaO, CO_2 geben KaO, H_2O und CaO, CO_2). Die Reaction kann man leicht dadurch zeigen, dass man Kalkwasser in eine Auflösung von kohlensaurem Kali giefst.

Man muss beachten, dass die Zersetzung nicht vollständig erfolgt, wenn man das kohlensaure Kali in einer geringern Menge Wasser, als in der oben angegebenen, auflöst. Liebig hat nachgewiesen, dass eine concentrirte Auflösung von Aetzkali, im Gegentheil, den kohlensauren Kalk zerlegt, und daher kann Kalkhydrat unter denselben Umständen, das heifst bei Gegenwart von wenig Wasser, nicht das kohlensaure Kali zerlegen. War der Kalk vollkommen rein und ätzend, so hat man auf 1 Thl. kohlensaures Kali $^4/_{10}$ Thle. desselben nöthig; von gewöhnlichem Kalke braucht man aber die Hälfte, ja selbst noch darüber. Ein grofses Uebermaafs von Kalk ist zu vermeiden, weil durch dasselbe die unlösliche Masse unnöthig vermehrt wird und weil sich das Kalkhydrat nicht so gut absetzt als der körnige kohlensaure Kalk.

Nachdem durch die Prüfung die vollständige Zersetzung angezeigt ist, kocht man noch $^1/_4$ Stunde lang bei bedecktem Gefäfse, dann lässt man, mit dem Deckel bedeckt, ruhig stehen. Schon nach 3 bis 4 Stunden kann man die klare noch warme Flüssigkeit durch einen Heber von Glas, welcher mit Aspirationsvorrichtung versehen ist, in Flaschen abziehen, worin sie vorläufig aufbewahrt wird. Man giebt hierauf nochmals Wasser auf den Bo-

densatz, kocht wieder einige Zeit, was indess auch unterbleiben kann, und zieht dann, nach dem Absetzen, wieder die Flüssigkeit mittelst des Hebers ab. Sollte bei dem Abheben auch etwas Kalk mitlaufen, so schadet dies nicht, weil sich derselbe in den Flaschen sehr vollständig absetzt. Den Bodensatz im Kessel wirft man weg, da es sich nicht der Mühe lohnt, denselben nochmals auszulaugen. Die verdünnten klaren Laugen werden nun in einem eisernen (oder silbernen) Kessel, den man zu zwei Drittheilen anfüllt, bei lebhaftem Feuer eingedampft. Während des Eindampfens ist der Kessel mit einem Blechdeckel bedeckt, in dessen Mitte sich eine Oeffnung zum Entweichen des Dampfes befindet. Nach gehöriger Concentration lässt man in dem Kessel selbst die Lauge sich etwas abkühlen, dann zieht man sie mittelst des Hebers von dem Bodensatze auf Flaschen mit Glasstöpseln, in welchen sich die etwa noch vorhandenen trübenden Theile bald absetzen (Mohr). Der Hals der Flaschen, so wie die Glasstöpsel, müssen sorgfältig abgetrocknet werden, weil das Kali das matt geschliffene Glas leicht angreift und dadurch den Stöpsel festkittet. In neuerer Zeit werden zur Aufbewahrung der Kalilauge Glasflaschen angefertigt, bei denen der Stöpsel nicht matt, sondern polirt eingeschliffen ist.

Die erhaltene Kalilösung wird Aetzlauge, Kalilauge, *Lixivium causticum* genannt; nach den Pharmacopoeen soll sie das spec. Gew. von 1,330 besitzen, das heifst, ein Dreiunzen-Glas soll 4 Unzen derselben aufnehmen; als Reagens kann sie schwächer benutzt werden. Es ist immer zweckmäfsig, bei der Darstellung der Kalilauge Filtration zu vermeiden, da diese nicht leicht ausführbar ist, ohne dass Kohlensäure angezogen wird. Will man filtriren, so muss man dabei einen vollkommen reinen leinenen oder baumwollenen Spitzbeutel anwenden, dessen Spitze in einen Trichter reicht, welcher auf eine Flasche gesteckt ist. Man giefst möglichst schnell Alles aus dem Kessel auf den Spitzbeutel; den Rückstand im Beutel bringt man wieder in den Kessel, rührt ihn mit heifsem Wasser an und filtrirt dann nochmals die Flüssigkeit davon ab. Die in den Flaschen aufgefangene trübe Flüssigkeit klärt sich in kurzer Zeit durch Absetzen, man dampft sie dann, klar abgegossen, auf beschriebene Weise ein. Hölzerne Spatel sind bei der Bereitung der Kalilauge zu vermeiden, da sie an dieselbe auflösliche Stoffe abgeben; man muss nur eiserne (oder silberne) Spatel anwenden.

Dampft man die Kalilauge bei lebhaftem Feuer in einer sil-

bernen Schale, welche man zweckmäfsig wieder mit einem Deckel bedeckt, in dessen Mitte sich eine Oeffnung zum Entweichen des Dampfes befindet, so weit ein, dass eine herausgenommene Probe auf einem kalten Bleche erstarrt, und giefst man dann dieselbe zum Erstarren auf das Blech aus, so erhält man das *Kali causticum siccum* (Kalihydrat mit Krystallwasser), setzt man das Eindampfen fort bis der Inhalt der Schale (oder des Tiegels) wie Oel fliefst, so bleibt das Kalihydrat (das *Kali causticum fusum*) zurück, welchem man gewöhnlich, durch Eingiefsen in eine gusseiserne oder besser messingene versilberte Form, die Gestalt von federkielstarken Cylindern giebt, in welcher Gestalt es von den Chirurgen als Aetzmittel (*Lapis causticus chirurgorum*) angewandt wird Bei diesem Schmelzen kommen das etwa noch vorhandene kohlensaure Kali und die fremden Salze nicht in Fluss, sie schwimmen oben auf und können mittelst eines silbernen Schaumlöffels abgeschöpft werden (Mitscherlich).

Das *Kali causticum fusum* der chemischen Fabriken, welches oft beträchtliche Mengen fremder Salze, namentlich kohlensaures Kali und Chlorkalium enthält, kann dadurch gereinigt werden, dass man es mit Alkohol übergossen einige Zeit unter bisweiligem Umschütteln stehen lässt. Das kohlensaure Kali und die meisten anderen Verunreinigungen bleiben ungelöst, es löst sich fast nur das Kalihydrat auf, und die Lösung liefert dasselbe beim Verdampfen, unter gehöriger Vorsicht, sehr rein (*Potasse à l'alcool*).

Das reine geschmolzene Kalihydrat ist eine weifse, etwas krystallinische und durchscheinende Masse von 2,1 specif. Gew. Der Schmelzpunkt desselben liegt nahe unter der Rothglühhitze. Es enthält auf 1 Aeq. Kali 1 Aeq. Wasser und kann von diesem auch durch die stärkste Hitze nicht getrennt werden. Thierische Stoffe werden davon zerstört, daher seine Benutzung als Aetzmittel. In feuchter Luft zerfliefst es sehr schnell, in Folge der Anziehung von Feuchtigkeit; es löst sich schon in der Hälfte seines Gewichtes Wasser und auch in Alkohol auf. Wird es in Pulverform mit einer kleinen Menge Wasser gemischt, so entsteht eine andere krystallinische Verbindung, welche drei Aequivalente Wasser enthält, und setzt man eine wässerige Lösung desselben einer sehr niedern Temperatur aus, so erhält man vierseitige Tafeln und Octaëder, welche 5 Aeq. Wasser enthalten ($KaO, HO + 4 aq.$).

Die wässerige Auflösung des Kalis, die Kalilauge, besitzt einen schwachen eigenthümlichen Geruch, welcher für alle ätzen-

den Alkalien charakterisirend ist, und welcher von der Wirkung derselben auf organische Stoffe herrührt, die aus der Atmosphäre oder aus anderen Quellen zu denselben gelangen. Die Haut und andere thierische Substanzen, namentlich auch Wolle, werden von derselben aufgelöst; sie wirkt höchst ätzend und besitzt einen ausnehmend scharfen Geschmack. Die Eigenschaften, welche man alkalische nennt, zeigt sie in hohem Grade. Sie neutralisirt die stärksten Säuren, stellt die blaue Farbe des gerötheten Lackmus wieder her und ändert die blaue Farbe eines Aufgusses von Kohl in eine grüne um, aber in kurzer Zeit zerstört sie alle diese Pflanzenfarben. Mit den Fetten und fetten Oelen bildet sie Seifen, welche sich im Wasser auflösen. Sie zieht mit grofser Begierde Kohlensäure aus der Luft an und muss deshalb in gut verschlossenen Gefäfsen aufbewahrt werden.

Tabelle über den Gehalt der Kalilauge an Kali bei verschiedenem specifischen Gewichte von Dalton*).

Specif. Gewicht.	Procente Kali.	Specif. Gewicht.	Procente Kali.
1,68	51,2	1,32	26,3
1,60	46,7	1,28	23,4
1,52	42,9	1,23	19,5
1,47	39,6	1,19	16,2
1,44	36,8	1,15	13,0
1,42	34,4	1,11	9,5
1,39	32,4	1,06	4,7
1,36	29,4		

Die Kalilauge und das feste Aetzkali, welches man zu analytischen Zwecken benutzt, muss aus reinem kohlensauren Kali und reinem Kalke (am besten gebranntem weifsen Marmor) dargestellt werden. Es darf höchstens Spuren von Kohlensäure enthalten (besonders die Kalilauge), und es muss von Kieselsäure vollkommen frei sein, was man daran erkennt, dass nach Uebersättigen mit Salzsäure und Eindampfen zur Trockne eine Salzmasse zurückbleibt, welche von Wasser vollständig aufgelöst wird; war Kieselsäure vorhanden, so bleibt dieselbe in Gestalt weifs grauer Flocken ungelöst zurück. Wurde zum Eindampfen der Lauge ein eiserner Kessel benutzt, so enthält dieselbe immer kleine Mengen von Eisen, die sich bei längerem Stehen als brauner Ueberzug

*) Nur wenig abweichende Resultate sind von C. Mehrens in meinem Laboratorium erhalten worden. O.

von Eisenoxyd auf das Glas ablagern. In Fällen, wo bei Analysen Phosphorsäure nachgewiesen oder quantitativ bestimmt werden soll, hat man sich vorher zu überzeugen, dass das Kali, was man zur Scheidung der Thonerde von Eisenoxyd benutzt, vollkommen frei ist von phosphorsaurem Kali.

Die officinelle Kalilauge, welche aus gereinigter Pottasche bereitet werden soll, darf in Säure gegossen nur geringes Aufbrausen bewirken, von organischen Substanzen nicht stark braun gefärbt sein, und beim Neutralisiren mit einer Säure eine nicht zu bedeutende Menge von Kieselsäure ausscheiden. Sie enthält immer geringe Mengen von schwefelsaurem Kali, ziemlich viel Chlorkalium und Spuren von Eisen und Kupfer.

Das *Kali causticum fusum* der Officinen muss auf dem Bruche krystallinisch durchscheinend, nicht mit einer starken weifsen Rinde von kohlensaurem Kali bedeckt sein. Es muss sich in Wasser vollständig auflösen, und die Lösung darf beim Sättigen mit einer Säure nicht viel gallertartige Kieselsäure ausscheiden. Scheidet sich viel Kieselsäure aus, so ist das Kalihydrat in irdenen Tiegeln, nicht in Silbertiegeln geschmolzen. Die Verfälschung mit geschmolzenem Salpeter wird durch die Reagentien auf Salpetersäure leicht erkannt (Bd. II. 1. S. 137 u. f). Das *Kali causticum siccum* muss sich im Allgemeinen wie das *Kali causticum fusum* verhalten.

Für viele technische Anwendungen, so namentlich zum Bleichen und Seifensieden, bereitet man sich die Kalilauge aus Holzasche (namentlich Büchenholzasche) und Kalk, aus einem sogenannten Aescher. Die gesiebte Asche wird auf einem mit Steinplatten belegten Fufsboden mit etwas Wasser befeuchtet, dann zu einem Haufen geformt, in welchen man oben eine Vertiefung macht, worin man den gebrannten Kalk, ohngefähr 10 Proc. vom Gewichte der Asche, legt, ihn mit Wasser besprengt und dann mit Asche dicht zudeckt. Hat sich der Kalk auf diese Weise zu einem staubigen Hydrat gelöscht, so mengt man dasselbe durch Umschaufeln innig mit der feuchten Asche und drückt das Gemenge fest in das sogenannte Aescherfass, ein stehendes Fass, in welchem sich einige Zoll über dem Boden ein zweiter durchlöcherter Boden, der Siebboden, befindet, den man mit Leinwand und Stroh bedeckt. Man übergiefst dann den Aescher mit so viel weichem Wasser, dass dasselbe einige Zoll hoch darüber steht, und öffnet nach ohngefähr 24 Stunden den über dem Boden des

Fasses angebrachten Hahn, worauf die Lauge (Aescherlauge, Seifensiederlauge) abläuft. Durch wiederholtes Aufgiefsen von Wasser erhält man dann noch schwächere Laugen, von denen man die schwächsten anstatt Wasser auf neue Aescher giefst. Die so erhaltene Lauge ist von den unvollständig verkohlten Holztheilen, welche sich immer zwischen der Asche finden, dunkel gefärbt, und sie enthält neben Aetzkali noch viele andere Salze der Asche; man kann deshalb aus dem specifischen Gewichte derselben nicht genau den Gehalt an Aetzkali in derselben bestimmen, man muss denselben durch Neutralisiren mit einer Säurelösung von bekannter *Sättigungscapacität* ermitteln, wie es weiter unten bei der Pottasche gelehrt werden wird.

Das *Kali*, welches frei oder in Verbindung mit einer Säure als ein auflösliches Salz vorkommt, kann von Natron und anderen Basen mittelst einiger Säuren und anderer Reagentien, welche mit demselben schwer lösliche Verbindungen eingehen, leicht unterschieden werden. Eine concentrirte Auflösung von Weinsäure erzeugt in Flüssigkeiten, welche ein Procent eines Kalisalzes enthalten, einen Niederschlag von zweifach weinsaurem Kali (Weinstein). Der Niederschlag ist krystallinisch und erscheint nicht sogleich; er fällt schneller nieder, wenn man die Flüssigkeit stark umrührt, und setzt sich zuerst an die Stellen, wo man die Glaswände mit dem Glasstabe gerieben hat. Ein ähnlicher krystallinischer Niederschlag entsteht in Lösungen der Kalisalze durch Ueberchlorsäure, und Platinchlorid erzeugt in denselben einen gelben körnigen Niederschlag von Kaliumplatinchlorid. Zur quantitativen Bestimmung des Kalis benutzt man vorzüglich das letztere Reagens, man setzt es im Ueberschuss zugleich mit einigen Tropfen Salzsäure hinzu, lässt die Flüssigkeit bei gelinder Wärme (am besten im Wasserbade) zur Trockne eindampfen, und übergiefst den Rückstand mit einem Gemische aus Wasser und Weingeist, welches das Kaliumplatinchlorid ungelöst zurücklässt. Auch Ammoniak wird wie das Kali durch Platinchlorid auf ganz ähnliche Weise gefällt; aber das Ammoniumplatinchlorid lässt beim Glühen nur schwammiges metallisches Platin zurück, während das Kaliumplatinchlorid ein Gemisch von Chlorkalium und Platin hinterlässt, aus welchem Wasser das Chlorkalium auflöst. Kieselflusssäure schlägt ebenfalls das Kali aus den Lösungen seiner Salze nieder, es entsteht durch dieselben ein durchscheinender Niederschlag von Fluorkieselkalium.

Kali ist die Base, welche im Allgemeinen die stärkste Ver-

wandtschaft zu den Säuren besitzt; es fällt Kalk, Magnesia und die in Wasser unlöslichen Metalloxyde aus ihren Lösungen in Säuren. Man benutzt es zu manchfaltigen wichtigen Zwecken.

Kaliumsuperoxyd. — Formel: KaO_3. — Atomgewicht oder Aequivalent: 789 oder 63,12. — In 100: Kalium 62, Sauerstoff 38. — Wird Kalium in atmosphärischer Luft oder in Sauerstoffgas erhitzt, so verbindet es sich mit 3 Aeq. Sauerstoff zu Kaliumsuperoxyd. Dies ist gelb krystallinisch und wird durch Wasser zerlegt, indem es sich unter Entwickelung von Sauerstoffgas in Kalihydrat verwandelt. Auch beim anhaltenden Schmelzen von Kalihydrat bildet sich etwas Superoxyd, daher bewirkt der *Lapis causticus* beim Auflösen in Wasser Gasentwickelung. Man glaubte früher, dass der Rückstand vom heftigen Glühen des Salpeters ebenfalls Superoxyd enthielte, aber Mitscherlich fand ihn aus Kali bestehend.

Wasserstoffkalium. Wird Kalium in Wasserstoffgas erhitzt, so mengt sich dem letztern Kaliumdampf bei, es erhält die Eigenschaft, sich an der Luft von selbst zu entzünden und unter Bildung von alkalischem Nebel zu verbrennen. Beim Erkalten setzt sich das Kalium aus dem Gase wieder ab. Sementini, welcher das Auftreten eines solchen selbstentzündlichen Wasserstoffgases bei der Darstellung des Kaliums (mit Hülfe von Kalihydrat und Eisen) beobachtete, hielt dasselbe für ein Kaliumwasserstoffgas. Gay-Lussac und Thénard geben an, dass Kalium, welches in reinem Wasserstoffgase nicht völlig bis zum Glühen erhitzt werde, sich in ein graues, nicht metallglänzendes, unter der Glühhitze unschmelzbares Pulver von Wasserstoffkalium verwandele. Dasselbe entzünde sich an der Luft und gäbe bei der Zersetzung durch Wasser $^5/_4$mal so viel Wasserstoffgas als das darin enthaltene Kalium für sich gegeben haben würde. Hiernach wäre die Formel dafür: Ka_4H. Jacquelain, welcher diese von Davy geläugnete Fähigkeit des Kaliums, Wasserstoffgas zu absorbiren, bestätigt hat, gründet auf dieselbe ein Verfahren, das Wasserstoffgas aus Gasgemengen vom Kohlenwasserstoffgase zu trennen.

Amidkalium. Die Bildung des Amidkaliums ist im Allgemeinen schon II. 1. S. 678 besprochen worden. Bringt man Kalium in trocknes Ammoniakgas, so entsteht, unter Absorption des Gases, eine weifse Masse, von welcher nicht ermittelt ist, ob sie

eine Verbindung von Kalium mit Ammoniak darstellt (Berzelius). Erhitzt man Kalium gelinde in trocknem Ammoniakgase, so verwandelt es sich nach und nach vollständig in eine anfangs gelbliche, dann olivengrüne geschmolzene Masse. Kalium, welches mit Wasser 1 Vol. Wasserstoffgas giebt, absorbirt dabei 2 Vol. Ammoniakgas und deplacirt daraus 1 Vol. Wasserstoff, also ebenso viel als es aus Wasser deplacirt. Gay-Lussac und Thénard, die Entdecker der olivengrünen Substanz, gaben ihr den Namen *Azoture ammoniacal de Potassium*, jetzt wird sie Amidkalium genannt. Die Art und Weise der Bildung ist leicht verständlich: Ka und H_3N geben H und KaH_2N.

Das Amidkalium ist auf dem Bruche krystallinisch, dunkelolivengrün, an den Kanten braun, durchscheinend. Das specifische Gewicht ist höher als 1,09. Es leitet die Elektricität nicht. Etwas über 100° C. schmilzt es, in höherer Temperatur giebt es Ammoniakgas, dann ein Gemenge von Wasserstoffgas und Stickstoffgas, wird grünschwarz und verwandelt sich in Stickstoffkalium (siehe unten). In Sauerstoffgas geschmolzen verbrennt es unter Funkenwerfen und unter Abscheidung von Stickstoffgas zu Kalihydrat; auch in der Luft verbrennt es bei Glühhitze lebhaft. Mit Wasser erhitzt es sich, oft bis zur Entzündung; es entstehen Kalihydrat und Ammoniak (KaH_2N und 3 HO geben KaO, HO und H_3N). An der Luft zerfällt es ebenfalls zu Kalihydrat und Wasser. Unter Steinöl kann es aufbewahrt werden.

Sticktoffkalium: Ka_3N. Wenn man das durch gelindes Erhitzen in einem Strome trocknen Ammoniakgases entstandene olivenfarbene geschmolzene Amidkalium in dem Gasstrome stärker erhitzt, so findet Zerlegung desselben statt; es entweicht Ammoniak, zum Theil unzersetzt, zum Theil zersetzt in Wasserstoffgas und Stickstoffgas, die Schmelzbarkeit der Masse verliert sich, und es bleibt endlich Stickstoffkalium zurück (3 KaH_2N geben Ka_3N und 2 H_3N). Dasselbe ist grünschwarz, nach stärkerm Glühen grauschwarz. Es leitet die Elektricität. An der Luft entzündet es sich leicht von selbst und verbrennt mit rother Flamme zu Kali, indem Stickstoff frei wird. Mit Wasser liefert es unter starkem Aufbrausen Kalihydrat und Ammoniak (Ka_3N und 6 HO geben 3 KaO, HO und H_3N). In der Wärme vereinigt es sich mit Schwefel und Phosphor zu sehr entzündlichen Gemischen, welche in Wasser gebracht neben Ammoniak Phosphorwasserstoffgas und Schwefelwasserstoffgas entwickeln.

Die Existenz von Kohlenstoffkalium und Borkalium ist noch nicht gehörig constatirt. Berzelius meint, dass die schwarze Masse, welche bei der Destillation des rohen Kaliums zurückbleibt, ein Kohlenstoffkalium im Maximo des Kohlenstoffgehalts sein könne.

Kieselkalium. Mit Kiesel vereinigt sich das Kalium in der Hitze. Daher entsteht Kieselkalium bei der Darstellung des Kiesels (II. 1. S. 224). Die kaliumreichere Verbindung ist graubraun, die kieselreichere braun. Die erste giebt mit Wasser, unter Entwickelung von Wasserstoffgas, eine Lösung von kieselsaurem Kali, bei der Zersetzung der zweiten durch Wasser scheidet sich aufserdem Kiesel aus (a. a. O.).

Schwefelkalium. — Kalium und Schwefel vereinigen sich, wenn man sie zusammen erhitzt, unter Erglühen. Es sind nicht weniger als sieben verschiedene Verbindungen der beiden Elemente bekannt, welche resp. auf 1 Aeq. Kalium 1 bis 5 Aeq. Schwefel und auf 2 Aeq. Kalium 7 und 9 Aeq. Schwefel enthalten. Was darüber zu sagen ist, verdanken wir fast ausschliefslich Berzelius. Sie werden auf sehr verschiedenen Wegen erhalten uud mehrere derselben kommen, neben unterschwefligsaurem Kali oder schwefelsaurem Kali, in den Schwefellebern vor, das heifst in den leberbraunen Massen, welche durch Zusammenschmelzen von Kalihydrat oder kohlensaurem Kali mit Schwefel resultiren (siehe unten). Sie sind sämmtlich in Wasser leicht auflöslich, die schwefelreicheren auch in Weingeist. Die Lösung der Verbindung, welche auf 1 Aeq. Kalium 1 Aeq. Schwefel enthält, ist ungefärbt, die Lösung der übrigen ist gelb bis gelbbraun, je nachdem der Schwefelgehalt gröfser wird. Durch Säuren werden diese Lösungen zersetzt; die Lösung der Verbindung: KaS unter Entwickelung von Wasserstoffgas ohne Abscheidung von Schwefel (z. B. HCl und KaS giebt HS und KaCl), die Lösungen der übrigen unter Entwickelung von Wasserstoffgas und Fällung so vieler Aequivalente Schwefel (*Sulphur praecipitatum*), als über ein Aequivalent darin enthalten sind. Durch Einwirkung des Sauerstoffs der Luft wird die Verbindung: KaS_2 geradeauf in unterschwefligsaures Kali: KaO, S_2O_2 verwandelt; aus der Verbindung: KaS entsteht unter diesen Umständen zugleich freies Kali, aus den höheren Schwefelungsstufen scheidet sich so viel Schwefel aus als über zwei Aequivalente darin vorkommt. Niemals

entsteht aber hierbei unmittelbar das Salz einer andern Sauerstoffsäure des Schwefels.

Kaliumsulphuret, Einfach Schwefelkalium: KaS. — Atomgewicht oder Aequivalent 689 oder 112. — In 100: Kalium 71, Schwefel 29, wird erhalten, wenn man Wasserstoffgas über schwefelsaures Kali leitet, das man in einer Kugelröhre stark rothglühend erhält. Aller Sauerstoff des Salzes geht in Verbindung mit Wasserstoff als Wasser fort, und der Schwefel bleibt mit Kalium verbunden als Kaliumsulphuret, das eine braunrothe Masse bildet, zurück (KaO, SO_3 und 4 H geben KaS und 4 HO). — Glüht man schwefelsaures Kali mit einem Viertheil seines Gewichts fein pulverisirter Kohle in einem bedeckten Tiegel, so entsteht eine schwarze krystallinische Masse, welche ebenfalls Kaliumsulphuret ist, gemengt gewöhnlich mit einer geringen Menge eines Supersulphurets, welches daher entstanden ist, dass sich etwas Kieselsäure des Tiegels mit Kali aus dem schwefelsauren Kali vereinigt. Wenn man anstatt der Kohle Lampenrufs in etwas gröfserer Menge ($^1/_2$) anwendet, so äufsert das entstandene Kaliumsulphuret, in Folge seiner feinen Zertheilung durch die Kohle, eine so grofse Anziehung zum Sauerstoff, dass es sich an der Luft entzündet und also einen Pyrophor darstellt.

Die wässerige Lösung des Kaliumsulphurets ist farblos und reagirt stark alkalisch, man kann sie auf die, weiter unten, beim Kaliumsulphhydrat angegebene Weise darstellen. Sie löst Schwefel auf und wird durch Säuren unter Aufbrausen, das vom Entweichen von Schwefelwasserstoffgas herrührt, ohne Ausscheidung von Schwefel zerlegt (KaS und HO, SO_3 geben HS und KaO, SO_3). Der Luft ausgesetzt werden das Kalium und der Schwefel oxydirt, es entsteht Kali und unterschwefligsaures Kali (2 KaS und 4 O geben KaO und KaO, S_2O_2). Da das Kaliumsulphuret eine Sulphobase ist, so verbindet es sich mit Sulphosäuren ohne Zersetzung.

Die Verbindung des Kaliumsulphurets mit Wasserstoffsulphid (mit Schwefelwasserstoff), das Kaliumsulphhydrat (Formel: KaS, HS), wird in wässeriger Auflösung erhalten, wenn man durch Kalilauge so lange Schwefelwasserstoffgas leitet, als dasselbe noch absorbirt wird (KaO, HO und 2 HS geben KaS, HS und HO). Will man aus dieser Lösung das Kaliumsulphhydrat in fester Gestalt erhalten, so muss man dieselbe in einer tubulirten Retorte, in einem Strome Wasserstoffgas bis zur Consistenz eines Syrups abdampfen, wo sich dann beim Erkalten grofse farblose Krystalle des Sulphosalzes bilden.

Es kann das Kaliumsulphhydrat in fester Gestalt auch auf die Weise erhalten werden, dass man Schwefelwasserstoffgas über kohlensaures Kali leitet, welches man in einer kleinen tubulirten Retorte, nachdem alle atmosphärische Luft aus derselben ausgetrieben ist, bis zum Glühen erhitzt und in dieser Temperatur bis zur vollständigen Zersetzung erhält; Kohlensäure und Wasser entweichen (KaO, CO_2 und 2 HS geben KaS, HS und HO und CO_2). Die Verbindung erscheint im geschmolzenen Zustande schwarz, wird aber beim Erstarren weifs.

Das Kaliumsulphhydrat repräsentirt in der Schwefelreihe das Kaliumhydrat in der Sauerstoffreihe, es kann als Kalihydrat betrachtet werden, in welchem aller Sauerstoff durch Schwefel vertreten ist. Daher der Name Kaliumsulphhydrat.

Vermischt man eine, auf angegebene Weise dargestellte, Lösung von Kaliumsulphhydrat mit eben so viel Kalilauge, als man zur Darstellung derselben benutzt hat, so erhält man eine Auflösung von Kaliumsulphuret (KaS, HS und KaO geben 2 KaS und HO); es vertauschen der Wasserstoff des Schwefelwasserstoffs und das Kalium des Kalis die Plätze.

Kaliumbissulphuret, Kaliumdissulphuret, Zweifach Schwefelkalium. — Formel: KaS_2. — Atomgewicht oder Aequivalent: 889 oder 71,12. — In 100: Kalium 56, Schwefel 45. — In Auflösung wird diese Verbindung erhalten, wenn man eine Auflösung von Kaliumsulphhydrat in Weingeist an der Luft stehen lässt, bis sich dieselbe an der Oberfläche, in Folge der Bildung von, in der alkoholhaltigen Flüssigkeit unauflöslichem, unterschwefligsaurem Kali zu trüben anfängt. Es wird der Wasserstoff des Schwefelwasserstoffs durch den Sauerstoff der Luft oxydirt, und der dadurch frei gewordene Schwefel tritt an das Kaliumsulphuret, damit Bisulphuret bildend (KaS, H_2S und O geben KaS_2 und H_2O). Durch Verdampfen der Auflösung im luftleeren Raume kann das Bisulphuret im festen Zustande erhalten werden (Berzelius). Es ist orangefarben und leicht schmelzbar. Säuren zersetzen die Auflösung desselben unter Entwickelung von Schwefelwasserstoffgas und Ausscheidung von 1 Aeq. Schwefel (KaS_2 und HO, SO_3 geben HS und S und KaO, SO_3). Wird eine Auflösung desselben an die Luft gestellt, so werden sowohl das Kalium als auch der Schwefel oxydirt, es entsteht unterschwefligsaures Kali (KaS_2 und 3 O geben KaO, S_2O_2); war die Auflösung eine wässerige, so bleibt dies Salz aufgelöst, war sie eine alkoholhaltige, so scheidet sich dasselbe aus.

Kaliumtersulphuret. Kaliumtrissulphuret. Dreifach Schwefelkalium: KaS_3. — Atomgew. oder Aeq.: 1089 oder 87,12. — In 100: Kalium 44,9, Schwefel 55,1. — Man erhält dasselbe im reinen Zustande, wenn man so lange Schwefelkohlenstoffdampf über glühendes kohlensaures Kali leitet, als sich noch ein durch Abkühlen nicht condensirbares Gas entwickelt (Berzelius). Es ist im geschmolzenen Zustande schwarz, nach dem Erstarren gelbbraun. Gemengt mit schwefelsaurem Kali ist das Tersulphuret in einer Schwefelleber enthalten, die durch Schmelzen von 4 Aeq. reinem trocknen kohlensauren Kali und 10 Aeq. Schwefel (100 : 58) bei Rothglühhitze bis zum vollständigen Entweichen des Kohlensäuregases dargestellt wurde (siehe unten Schwefelleber). Da sich das Sulphuret in Weingeist löst, das schwefelsaure Kali darin unlöslich ist, so lässt sich eine Trennung beider durch dies Lösungsmittel herbeiführen. Säuren zersetzen die Lösungen des Tersulphurets unter Fällung von 2 Aeq. Schwefel, und werden dieselben an die Luft gestellt, so entsteht unterschwefligsaures Kali und es scheidet sich 1 Aeq. Schwefel aus (siehe Bissulphuret).

Kaliumquatersulphuret, Kaliumtetrasulphuret, Vierfach Schwefelkalium: KaS_4. — Atomgewicht oder Aequivalent: 1289 oder 103,12. — In 100: Kalium 38, Schwefel 62. — Dies Sulphuret entsteht, wenn man Schwefelkohlenstoffdampf über glühendes schwefelsaures Kali lo lange leitet, als sich noch Kohlensäuregas bildet. Es wird auch erhalten, wenn man über das durch Zusammenschmelzen von gleichen Theilen kohlensaurem Kali und Schwefel bei Rothglühhitze dargestellte Gemenge von fünffach Schwefelkalium und schwefelsaurem Kali, im geschmolzenen Zustande, Schwefelwasserstoff leitet bis zur Zersetzung des schwefelsauren Kalis: 3 KaS_5 und KaO, SO_3 und 4 HS geben 4 KaS_4 und 4 HO und 4 S (Berzelius). Es ist gelbbraun. Aus der Lösung fällen Säuren 3 Aeq. Schwefel und durch Stehen an der Luft bildet sich dann unterschwefligsaures Kali unter Ausscheidung von 2 Aeq. Schwefel (siehe Bissulphuret).

Kaliumquintisulphuret, Kaliumpentasulphuret, Kaliumpersulphuret, Fünffach Schwefelkalium: KaS_5. — Atomgew. oder Aeq.: 1489 oder 119,12. — In 100: Kalium 32,85, Schwefel 67,15. — Dies Sulphuret bleibt zurück, wenn man eine der niedrigern Schwefelungsstufen des Kaliums in einer Retorte mit überschüssigem Schwefel schmilzt und das Erhitzen bis zur Verflüchtigung des freien Schwefels fortsetzt. Es ist dunkelgelbbraun. Gemengt mit schwefelsaurem Kali (oder unterschwefligsaurem) wird es erhalten beim Zu-

sammenschmelzen von kohlensaurem Kali mit dem gleichen Gewichte Schwefel. Weingeist löst aus dem Gemenge das Sulphuret mit Zurücklassung des schwefelsauren oder unterschwefligsauren Kalis. Die durch Kochen von Kalilauge mit überschüssigem Schwefel bereitete Schwefelleberlösung (Bd. II. 1. Seite 252 und unten) enthält ebenfalls das Quintisulphuret neben unterschwefligsaurem Kali, und digerirt man wässerige Lösungen der niederen Schwefelungsstufen des Kaliums mit überschüssigem Schwefel, so verwandeln sie sich in Lösungen dieser höchsten Schwefelungsstufe. Die dunkelgelbbraune alkalische Lösung des Quintisulphurets lässt auf Zusatz von Säuren, auch von Schwefelwasserstoff, 4 Aeq. Schwefel fallen (II. 1. 253 u. f.) und giebt beim Stehen an der Luft unterschwefligsaures Kali unter Ausscheidung von 3 Aeq. Schwefel (siehe Bissulphuret).

Leitet man über glühendes schwefelsaures Kali so lange Schwefelwasserstoffgas als noch Wasser gebildet wird, so entsteht ein, nach dem Erkalten durchsichtiges weinrothes Schwefelkalium, welches auf 2 Aeq. Kalium 7 Aeq. Schwefel enthält, und glüht man ein Gemenge von Quatersulphuret mit Schwefel in einem Strome Schwefelwasserstoffgas so lange als noch Schwefel überdestillirt, so resultirt ein Schwefelkalium, worin auf 2 Aeq. Kalium 9 Aeq. Schwefel kommen. Das erste kann als $KaS_2 + KaS_5$, das letzte als $KaS_4 + KaS_5$ betrachtet werden (Berzelius).

Schwefelleber (*Hepar Sulphuris alcalinum*). Durch Zusammenschmelzen von kohlensaurem Kali mit Schwefel erhält man, unter Entweichen der Kohlensäure, leberbraune Massen, die Schwefellebern, welche man früher für Verbindungen von Schwefel mit Kali hielt (daher der Name Schwefelkali, *Kali sulphuratum*), von denen man aber jetzt weiſs, dass sie Gemenge sind von Kaliumsupersulphureten und unterschwefligsaurem oder schwefelsaurem Kali.

Schmilzt man Schwefel mit Kali oder kohlensaurem Kali (die Kohlensäure kommt nicht in Betracht, sie entweicht) zusammen, so wird der Sauerstoff von einem Theile Kali durch Schwefel deplacirt, indem ein Sulphuret des Kaliums sich bildet; und der deplacirte Sauerstoff vereinigt sich mit Schwefel zu einer Sauerstoffsäure, die an den noch unzersetzten Antheil Kali tritt. Welches Kalisalz neben dem Schwefelkalium erhalten wird, hängt

von der Temperatur ab, bei welcher die Zersetzung stattfindet; in niederer Temperatur erhält man unterschwefligsaures Kali, in höherer Temperatur schwefelsaures Kali, weil jenes Salz in hoher Temperatur nicht bestehen kann, sondern in schwefelsaures Kali und Schwefelkalium zerlegt wird (siehe II. 1. 251 u. f.).

Zur Darstellung der officinellen Schwefelleber erhitzt man, nach der Preufsischen Pharmacopoe, 1 Thl. gereinigter Pottasche mit $\frac{1}{2}$ Thl. (besser $\frac{6}{10}$ Thl.) Schwefel in einem irdenen oder gusseisernen Tiegel unter öfterem Umrühren so lange und so stark, bis keine Kohlensäure mehr entweicht, die Masse daher nicht mehr aufschäumt, sondern ruhig schmilzt, giefst hierauf die geschmolzene Masse auf ein mit Oel abgeriebenes Blech aus, zerstöfst sie nach dem Erstarren sofort in einem eisernen Mörser zu einem sehr grobkörnigen Pulver und bringt dasselbe sogleich in ein fest zu verschliefsendes Glas, da es äufserst schnell an der Luft feucht wird.

Bei dem angegebenen Verhältnisse und bei Anwendung einer eben zum Schmelzen hinreichenden Temperatur ist die erhaltene Schwefelleber im Wesentlichen ein Gemenge von Kaliumtersulphuret (KaS_3) und unterschwefligsaurem Kali.

$$3\ KaO \text{ und } 8\ S \text{ geben } KaO,\ S_2O_2 \text{ und } 2\ KaS_3.$$

Erhitzt man auf dieselbe Weise gleiche Theile kohlensaures Kali und Schwefel, so erfolgt die Zersetzung noch leichter und die erhaltene Schwefelleber enthält anstatt des Tersulphurets das Persulphuret (KaS_5).

$$3\ KaO \text{ und } 12\ S \text{ geben } KaO,\ S_2O_2 \text{ und } 2\ KaS_5.$$

Da zur Bildung von Persulphuret auf 26 Thle. kohlensaures Kali schon 24 Thle. Schwefel hinreichen, so bleibt bei Anwendung von gleichen Theilen kohlensaurem Kali und Schwefel (besonders wenn gereinigte Pottasche angewandt wird, welche mehrere Procente fremder Salze enthält) etwas von dem Schwefel aufser Verbindung und verdampft oder verbrennt, denn das Persulphuret lässt sich wohl mit kohlensaurem, schwefelsaurem und unterschwefligsaurem Kali zusammenschmelzen, nicht aber mit Schwefel.

Wird bei der Darstellung der Schwefelleber eine hohe Temperatur angewandt, so enthält das Präparat anstatt des unterschwefligsauren Kalis, schwefelsaures Kali, da jenes Salz in hoher Temperatur nicht bestehen kann, sondern dabei in schwefelsaures Kali und Schwefelkalium zerlegt wird (4 KaO, S_2O_2 geben 3 KaO, SO_3 und KaS_5).

Die officinelle Schwefelleber muss eine geschmolzene leberbraune Masse darstellen, die sich im Wasser mit Hinterlassung eines nur geringen Rückstandes auflöst. Die Auflösung muss braungelb sein und auf Zusatz einer Säure unter Abscheidung von Schwefel eine reichliche Menge Schwefelwasserstoffgas liefern. In schlecht verschlossenen Gefäfsen aufbewahrt, verwandelt sie sich allmälig in unterschwefligsaures und schwefelsaures Kali und wird also dadurch ganz unwirksam.

Trägt man in kochende Kalilauge so viel Schwefel ein, als sich auflöst, so erhält man ebenfalls eine Auflösung von Kaliumpersulphuret und unterschwefligsaurem Kali (s. Seite 50).

Die Schwefelleber wird als Arzneimittel, namentlich zu den sogenannten Schwefelbädern benutzt, sie dient ferner zur Bereitung des *Lac Sulphuris* (siehe dies) und zur Darstellung einiger anderer Präparate.

Selenkalium. Selen verhält sich gegen Kalium im Allgemeinen wie Schwefel, aber die Verbindungen beider Körper sind bis jetzt nur wenig gekannt. Was wir darüber wissen, verdanken wir Berzelius. Das Kaliumseleniuret: KaSe entsteht beim Erhitzen von selenigsaurem Kali oder selensaurem Kali unter Wasserstoffgas und beim Glühen der beiden Salze mit Kohle. Erhitzt man Kalium mit überschüssigem Selen, so erfolgt chemische Vereinigung unter heftiger Reaction und Feuererscheinung. Die entstandene Verbindung ist geflossen stahlgrau, krystallinisch. Sie enthält mehr als 1 Aeq. Selen auf 1 Aeq. Kalium, löst sich in Wasser zu einer dunkelrothen Flüssigkeit, aus welcher Säuren Selenwasserstoff entwickeln und Selen niederschlagen. Erhitzt man Selen mit Ueberschuss von Kalium, so erfolgt die Vereinigung unter Explosion und die Masse wird von dem Kaliumdampf aus dem Gefäfse geworfen. Die so erhaltene Verbindung giebt mit Wasser unter Wasserstoffgasentwickelung eine hellrothe Lösung.

Schmilzt man Selen mit Kalihydrat oder kohlensaurem Kali, oder kocht man Kalilauge mit Selen, so entstehen, der Schwefelleber analoge, Gemenge von Selenkalium und selenigsaurem Kali, welche durch Säuren unter Entwickelung von Selenwasserstoffgas und Ausscheidung von Selen zersetzt werden. Die mit kohlensaurem Kali erhaltene Masse giebt mit wenig Wasser eine Lösung, aus welcher, vorausgesetzt, dass nicht überschüssiges kohlensaures Kali vorhanden ist, durch mehr Wasser Selen aus-

geschieden wird. Die Lösung enthält dann ein niedrigeres Seleniuret des Kaliums.

Phosphorkalium. Erhitzt man Kalium mit Phosphor in einem sauerstofffreien Gase (Stickstoffgas, Wasserstoffgas), so erfolgt die Vereinigung der beiden Elemente unter Feuererscheinung. Die Verbindung ist chocoladenbraun (Gay-Lussac). Erhitzt man Kalium mit überschüssigem Phosphor in einem Glaskölbchen in einem Strome von trocknem Wasserstoffgase bis zur Feuererscheinung und bis zur Entfernung des aufser Verbindung gebliebenen Phosphors, so erhält man krystallinisches kupferrothes metallglänzendes Phosphorkalium (H. Rose). Schmilzt man Phosphor mit Kalium unter Steinöl zusammen, so kocht dies im Augenblicke der Vereinigung heftig auf und es entsteht eine dunkelgelbe aufgequollene Masse von Phosphorkalium, welche das Oel hartnäckig zurückhält (Magnus).

Das Phosphorkalium verbrennt, wenn es an der Luft erhitzt wird, zu phosphorsaurem Kali und giebt mit Wasser: Phosphorwasserstoffgas, unterphosphorigsaures Kali und Wasserstoffphosphor (II. 1. 399).

Chlorkalium (*Kalium chloratum, Chloretum Kalii*). Aeltere Namen: Digestivsalz, *Sal digestivum* s. *febrifugum Sylvii*. Formel: KaChl. — Atomgewicht oder Aequivalent: 932,2 oder 74,58. In 100: Kalium 52,5, Chlor 47,5. — Chlorkalium findet sich in der Asche aller Pflanzen und in den meisten Salzsoolen, jedoch in nicht sehr beträchtlicher Menge, vor. — Das Salz kann durch Neutralisation von Salzsäure mit kohlensaurem Kali erhalten werden, wird indess nur selten auf diese Weise bereitet, da man es im völlig reinen Zustande sehr wenig braucht, und man es für technische Benutzung rein genug, als Nebenproduct bei manchen chemischen Processen, gewinnt, so z. B. in beträchtlicher Menge bei der Bereitung von Jod aus Kelp, II. 1. 529, bei der Darstellung von chlorsaurem Kali und von Salpeter, aus der Mutterlauge der Salinen, der Unterlauge der Seifensieder u. s. w. Durch Auflösen und Krystallisiren kann das gewöhnliche Salz des Handels gereinigt werden.

Das Chlorkalium krystallisirt in farblosen Würfeln, schmeckt wie Kochsalz, ist luftbeständig, in der Glühhitze schmelzbar und etwas flüchtig, löst sich in 3 Thln. Wasser von 15° C., in weniger als dem gleichen Gewichte kochenden Wassers auf. Wenn man es pulverisirt in das Vierfache seines Gewichts kaltes Wasser

schüttet, so bewirkt es, indem es sich auflöst, eine Erniedrigung der Temperatur um 11,4° C., während Chlornatrium, auf dieselbe Weise behandelt, die Temperatur nur um 1,9° C. erniedrigt. Auf diese Verschiedenheit des Verhaltens der beiden Chloride hat man eine Methode gegründet, um annähernd die Menge derselben in einem Gemische zu ermitteln.

Die wässerige Auflösung des in den Officinen vorräthigen Chlorkaliums darf nicht durch Schwefelwasserstoff und Schwefelwasserstoffammoniak gefällt werden (Metalle, wie Kupfer, Eisen), auch nicht durch kohlensaures Kali (Erden) und durch Barytsalze (Schwefelsäure-Salze), und sie muss, in nicht zu verdünntem Zustande, mit Weinsäure einen krystallinischen Niederschlag von Weinstein geben (es könnte Chlornatrium substituirt sein). Eine Beimengung von Kochsalz könnte allenfalls durch die gelbe Färbung der Löthrohrflamme nachgewiesen werden, sicher aber ist sie nur auf analytischem Wege, also entweder durch Bestimmung des Kaliums mittelst Platinchlorid, oder des Chlors mittelst Silberlösung zu ermitteln.

Das Chlorkalium wird jetzt als Arzneimittel nur wenig benutzt; in Verbindung mit Salmiak und Salpeter dient es zum Erniedrigen der Temperatur bei kalten Umschlägen. Technisch wird es zur Fabrikation des Alauns, auch zur Darstellung von chlorsaurem Kali (siehe dies) angewandt.

H. Rose hat eine Verbindung des Chlorkaliums mit Schwefelsäure, ein schwefelsaures Chlorkalium, dargestellt. Man erhält dieselbe als eine durchscheinende harte Masse, wenn man zu gepulvertem Chlorkalium, das sich in einem durch Eis abgekühlten Kolben befindet, langsam den Dampf von wasserfreier Schwefelsäure treten lässt. Sie giebt beim Erhitzen ein Gemenge von Chlorgas und Schwefligsäuregas mit Hinterlassung von neutralem schwefelsaurem Kali, woraus hervorgeht, dass sie auf 1 Aeq. Chlorkalium mehr als 1 Aeq. Schwefelsäure enthält. Durch Wasser wird sie sogleich zersetzt, es entweicht Chlorwasserstoffsäuregas, indem saures schwefelsaures Kali entsteht.

Eine Verbindung des Chlorkaliums mit Jodsuperchlorür, ein Jodsuperchlorür-Chlorkalium nach der Formel: $KaCl, JCl_3$ zusammengesetzt, ist von Filhol entdeckt worden. Dieselbe entsteht, wenn eine concentrirte Lösung von Chlorkalium direct mit Jodsuperchlorür zusammengebracht wird, oder wenn die Bedingungen zur Bildung der beiden Bestandtheile in einer Auflö-

sung erfüllt werden. Sehr verschiedene Wege lassen sich zur Darstellung benutzen. Man leitet in eine Auflösung von Jodkalium in 3 Thln. Wasser Chlorgas, bis das anfangs gefällte Jod vollständig wieder aufgelöst und in Superchlorür verwandelt ist, das heifst, bis das Chlor nicht mehr absorbirt wird. Die Flüssigkeit färbt sich goldgelb, es scheiden sich schöne gelbe Nadeln aus, und sie kann endlich ganz zu einer gelben Masse gestehen. Man lässt diese bei 40 bis 50° C. schmelzen und dann langsam krystallisiren (KaJ und 4 Cl geben KaCl, JCl_3). — Oder man löst 1 Thl. jodsaures Kali in einem Kolben in ohngefähr 8 Thln. Chlorwasserstoffsäure von 1,176 specif. Gew. und unterstützt zuletzt die Reaction durch Erwärmen auf 40 bis 50° C. Sobald die Entwickelung von Chlorgas beendet ist, lässt man langsam erkalten, wo dann die Krystalle der Verbindung anschiefsen (KaO, JO_5 und 6 HCl geben KaCl, JCl_3 und 2 Cl und 6 HO). — Sie kann auch erhalten werden durch Auflösen von Jodkalium und chlorsaurem Kali in heifser Chlorwasserstoffsäure (3 KaJ und 2 (KaO, ClO_5) und 12 HCl geben 3 (KaCl, JCl_3) und 2 KaCl und 12 HO) oder durch Auflösen von Jod und chlorsaurem Kali in gelinde erwärmter Chlorwasserstoffsäure (KaO, ClO_5 und J und 6 HCl geben KaCl, JCl_3 und 3 Cl und 6 HO).

Sobald die Krystalle der Verbindung entstanden sind, muss man dieselben schnell von der Mutterlauge trennen, dann schnell zwischen Fliefspapier abtrocknen und sogleich in eine gut zu verschliefsende Flasche bringen. Bleiben dieselben in der Mutterlauge, so lösen sie sich allmälig darin wieder auf und es entstehen jodsaures Kali und Chlorkalium.

Die Krystalle sind glänzende lange, wahrscheinlich schiefe rhombische, Säulen. Sie riechen unerträglich nach Jodsuperchlorür, schmecken ätzend und zerfressen die Haut fast so stark wie das Superchlorür. An der Luft zerfallen sie schnell, indem Jodsuperchlorür abdunstet; beim Erhitzen geben sie Jodsuperchlorür und einen Rückstand von Chlorkalium. Durch Wasser werden sie bald zersetzt, es entstehen jodsaures Kali, Chlorkalium und Chlorwasserstoffsäure (Jod wird frei?). Aether nimmt Jodsuperchlorür daraus auf mit Zurücklassung von Chlorkalium.

Jodkalium (*Kalium jodatum, Jodetum Kalii* der Officinen, fälschlich *Kali hydrojodicum*). — Formel: KaJ. — Atomgewicht oder Aequivalent: 2074,5 oder 165,92. — In 100: Kalium 23,08, Jod 76,92.

Das Kalium verbindet sich direct mit Jod sehr energisch, beim Erhitzen oft unter heftiger Explosion, zu Jodkalium. Zur Darstellung der als Medicament sehr geschätzten Verbindung können sehr verschiedene Wege befolgt werden.

Man neutralisirt wässerige Jodwasserstoffsäure mit kohlensaurem Kali und dampft die Lauge ein. Die Jodwasserstoffsäure wird durch Zusammenbringen von Jod und Schwefelwasserstoff bereitet (J und HS geben HJ und S; II. 1. S. 535). Es ist zweckmäfsig, anfangs nur wenig und sehr fein zerriebenes Jod mit Wasser zu übergiefsen und durch Hineinleiten von Schwefelwasserstoffgas in Jodwasserstoffsäure zu verwandeln, dann in dieser Säure Jod aufzulösen, ehe man von Neuem Schwefelwasserstoff dazu treten lässt, und dies zu wiederholen, wenn Entfärbung stattgefunden. Giebt man sogleich die ganze Menge des Jods in Wasser, so wird dasselbe durch den abgeschiedenen Schwefel eingehüllt und dadurch vor der Umänderung in Jodwasserstoffsäure geschützt, was nicht geschehen kann, wenn sich Jod im aufgelösten Zustande in der Flüssigkeit befindet. Man kann auch für unsern Zweck anfangs das Jod in einer Auflösung von Jodkalium auflösen. Wenn das zur Entwickelung des Schwefelwasserstoffgases angewandte Schwefeleisen geschmolzen ist, und wenn man so verfährt, wie es Bd. II. 1. Seite 329 angegeben worden, so lässt sich stundenlang ein ununterbrochener Strom des Gases erhalten. Das Gas muss, wie es die Figuren 75 und 76 Bd. II. 1. Seite 330 zeigen, gewaschen werden. Sobald die bestimmte Menge von Jod in Jodwasserstoffsäure umgewandelt ist, erwärmt man die Flüssigkeit gelinde, zur Verjagung des überschüssigen Schwefelwasserstoffs, filtrirt sie schnell vom Schwefel ab und neutralisirt sie sogleich in der Wärme mit reinem kohlensauren Kali (aus Weinstein). Ein Ueberschuss von diesem Salze ist zu vermeiden, man kann eher etwas saure Reaction lassen. Durch Verdampfen der Salzlauge in gelinder Wärme, am besten in einem Trockenofen, wird das Jodkalium in Krystallen erhalten.

Berücksichtigt man bei Beurtheilung dieser Methode der Darstellung die grofse Verschiedenheit der Aequivalente des Jods und des Schwefels — zur Gewinnung von einem Pfunde Jodkalium ist der Theorie nach nicht mehr als reichlich $^1/_4$ Pfd. Schwefeleisen und $^1/_3$ Pfd. Schwefelsäure erforderlich, und man wird in der Praxis bei sorgfältigem Arbeiten nicht viel mehr aufzuwenden nöthig haben — berücksichtigt man ferner die grofse Verschiedenheit des Preises der beiden Elemente, sowie dass als Ne-

benproduct sehr reiner Eisenvitriol fällt, so erscheint die Methode vortheilhaft.

Barbet Lartigne hat dieselbe etwas abgeändert. Man löst nach demselben eine gewogene Menge reines kohlensaures Kali in Wasser zu einer Auflösung von ohngefähr 1,2 specif. Gew., schüttet in dieselbe fast das Doppelte vom kohlensauren Kali an Jod (17 : 32), erwärmt sie gelinde und leitet Jod hindurch bis zur Entfärbung. Unter Entweichen der Kohlensäure erfolgt die Bildung von Jodkalium. Die Reactionspapiere geben leicht zu erkennen, ob zuletzt noch etwas Jod oder kohlensaures Kali zugesetzt werden muss. Nachdem das absorbirte Schwefelwasserstoffgas durch Erwärmen ausgetrieben ist, filtrirt man, verdampft u. s. w.

Um das theure reine kohlensaure Kali zu umgehen und die Verunreinigung des Präparats mit jeder Spur von Chlorkalium zu vermeiden, empfiehlt Gräger die auf vorhin angegebene Weise dargestellte wässerige Jodwasserstoffsäure mit gepulvertem Marmor zu neutralisiren, der entstandenen Lösung von Jodkalium eine heifs bereitete Lösung von schwefelsaurem Kali, welche ein dem angewandten Jod gleiches Gewicht des Salzes enthält ($^3/_4$ dieses Gewichts dürfte schon ausreichen O.), zuzusetzen, dann 12 bis 24 Stunden zu digeriren, hierauf die Lösung von Jodkalium von dem entstandenen Gypse abzufiltriren, dieselbe bis auf das Doppelte des angewandten Jods abzudampfen und mit dem gleichen bis doppelten Volumen alkoholisirten Weingeist zu vermischen, um den noch vorhandenen Gyps und den Ueberschuss von schwefelsaurem Kali zu entfernen, diese mit Weingeist auszuwaschen und schliefslich die Lösung zur Krystallisation zu bringen.

Baup hat zuerst vorgeschlagen, das Präparat durch Zersetzung einer Auflösung von Eisenjodür mit kohlensaurem Kali darzustellen. Man übergiefst reine Eisenfeile (1 Thl.) in einem geräumigen Kolben oder in einem eisernen Kessel mit Wasser (15 bis 20 Thle.) und setzt nach und nach Jod hinzu bis zur fast vollständigen Auflösung derselben (ohngefähr $4^1/_2$ Thl.). Unter beträchtlicher Erwärmung entsteht in Wasser leicht lösliches Eisenjodür. Die filtrirte grünliche Lösung wird, wenn nöthig, noch etwas verdünnt, zum Sieden erhitzt und aus derselben durch die genau hinreichende Menge von kohlensaurem Kali kohlensaures Eisenoxydul ausgefällt. Man filtrirt dann schnell vom Niederschlage ab, süfst diesen gut aus und verdampft die farblose Lösung von Jodkalium. Es scheidet sich hierbei gewöhnlich noch

etwas Eisenoxyd aus; man filtrirt daher die concentrirte Lösung noch einmal, was auch schon, um eine von Staub vollkommen freie Lauge zu erhalten, geschehen muss, und bringt dann dieselbe zur Krystallisation. Das ausgeschiedene Eisenoxyd ist jodfrei (Polstorf). Da man gewöhnlich einen kleinen Ueberschuss von kohlensaurem Kali zur Fällung anwendet, so ist die letzte Mutterlauge etwas alkalisch, aber die Krystalle des Jodkaliums sind vollkommen frei von kohlensaurem Kali. Die alkalische Reaction der Lauge lässt sich leicht durch ein wenig Jodwasserstoffsäure beseitigen.

Der Vorwurf, welchen man dieser vortrefflichen und sehr empfehlenswerthen Methode macht, ist der, dass das Aussüfsen des hydratischen kohlensauren Eisenoxyds eine sehr langweilige Operation ist und eine beträchtliche Menge Wasser in die Lauge bringt. Dieser Vorwurf wird durch die von Fredecking vorgeschlagene Abänderung beseitigt. Wenn man auf eben beschriebene Weise eine Lösung von Eisenjodür dargestellt und dieselbe filtrirt hat, so trägt man in dieselbe noch $\frac{1}{3}$ so viel Jod als verbraucht worden ist, wodurch eine braune Lösung von Eisenjodürjodid entsteht. Fällt man diese nun rasch auf angegebene Weise mit kohlensaurem Kali, so ist der Niederschlag Wöhler's krystallinisch körniges Eisenoxyduloxydhydrat, welches sehr schnell zu Boden sinkt und nur wenig Flüssigkeit aufgesogen zurückhält. Lässt man den Niederschlag, nachdem die Flüssigkeit decanthirt worden, in einem eisernen Kessel oder einer Schale mit der übrigen Flüssigkeit eintrocknen, so kann man ihn dann durch eine verhältnissmäfsig sehr kleine Menge von Wasser vollkommen auslaugen. Die erhaltenen Lösungen von Jodkalium werden wie oben weiter verarbeitet. Bei Darstellung gröfserer Mengen des Präparats kann die Bildung des Eisenjodürjodids, die Fällung mit kohlensaurem Kali und das Eintrocknen des Niederschlags sehr bequem in einem und demselben eisernen Kessel ausgeführt werden. 4 Thle. Jod liefern durchschnittlich 5 Thle. Jodkalium.

Die folgende Methode der Bereitung unseres Präparats, welche früher fast ausschliefslich befolgt, später wegen manchfacher Unbequemlichkeit weniger beachtet wurde, hat in neuerer Zeit durch eine eingeführte Verbesserung wiederum mit Recht mehr die Aufmerksamkeit auf sich gezogen.

Man stellt sich aus reinem kohlensauren Kali und reinem Kalk, auf die Seite 37 u. f. erwähnte Weise, eine völlig kohlensäurefreie Aetzlauge dar, die nicht sehr concentrirt

zu sein braucht, trägt in dieselbe unter gelinder Erwärmung Jod ein, so lange dasselbe noch farblos aufgenommen wird, und giebt dann noch einen kleinen Ueberschuss davon zu, so dass die Flüssigkeit braun erscheint. Jod wirkt auf Kali ganz auf dieselbe Weise, wie Chlor auf das Kali wirkt (II. 1. 461); es entsteht nämlich Jodkalium und der Sauerstoff des Kalis tritt an einen Theil Jod und bildet damit Jodsäure, die sich mit Kali zu jodsaurem Kali vereinigt. Da 1 Aeq. Jodsäure 5 Aeq. Sauerstoff enthält und aller Sauerstoff derselben vom Kali herrührt, so müssen zur Bildung von 1 Aeq. Jodsäure 5 Aeq. Kali zerlegt werden, und es müssen also auf 1 Aeq. jodsaures Kali 5 Aeq. Jodkalium entstehen (6 KaO und 6 J geben 5 KaJ und KaO, JO_5).

Um das jodsaure Kali in Jodkalium umzuwandeln, giebt man zu der Lauge ohngefähr $^1/_{10}$ vom Gewichte des angewandten Jods, sehr feines Kohlenpulver, dampft sie damit zur vollständigen Trockne, wobei man zuletzt, um innige Mengung zu bewerkstelligen, unausgesetzt umrührt, und erhitzt nun den trocknen Salzrückstand in einem Porzellantiegel, einem mit Draht umstrickten Kolben oder, bei gröfseren Mengen, in einem gusseisernen Gefäfse. Schon bei wenig erhöhter Temperatur findet die Zersetzung des jodsauren Kalis durch die Kohle unter lebhaftem Verglühen statt (KaO, JO_5 und 3 C geben KaJ und 3 CO_2). Man löst dann die Salzmasse in Wasser, filtrirt die Lösung, neutralisirt sie, wenn nöthig, mit Jodwasserstoffsäure und bringt sie zur Krystallisation.

Die Anwendung der Kohle zur Zersetzung des jodsauren Kalis ist von Freundt empfohlen (Gmelin nennt Orfila); früher bewerkstelligte man die Zersetzung durch Erhitzen der Salzmasse für sich. Das jodsaure Kali giebt nämlich, wie das chlorsaure Kali, in höherer Temperatur Sauerstoff aus und hinterlässt Jodkalium. Aber es ist ein lange anhaltendes schwaches Glühen erforderlich, um die Zersetzung vollständig zu machen, und das zurückbleibende Jodkalium reagirt alkalisch, auch wenn die Kalilauge völlig frei von Kohlensäure war, indem das Jod von einem Theile der zerlegten Jodsäure entweicht. Durch stärkeres Glühen wird die Zersetzung allerdings beschleunigt, aber der Verlust an Jodkalium ist dann bedeutend, da das Salz in höherer Temperatur flüchtig ist.

Wenn man bei der Darstellung des Präparats auf eben beschriebenem Wege die Kalilauge concentrirt verwendet, so scheidet sich das jodsaure Kali, weil es schwer löslich, als körnig kry-

stallinisches Pulver aus. Berzelius empfiehlt, dasselbe von der Lauge zu trennen und für sich zu glühen, um es in Jodkalium zu verwandeln, dann die Lauge selbst, in der natürlich auch noch jodsaures Kali enthalten ist, ebenfalls einzudampfen und den Rückstand zu glühen. Man darf es nicht versuchen, das von der Lauge getrennte jodsaure Kali durch Erhitzen mit Kohle zu zersetzen, weil die Reaction dabei so heftig ist, dass der gröfste Theil der Masse aus dem Tiegel geworfen wird.

Anstatt das jodsaure Kali durch Glühen in Jodkalium zu verwandeln, hat Turner vorgeschlagen, diese Umwandlung durch Schwefelwasserstoff zu bewerkstelligen. Leitet man nämlich in die durch Eintragen von Jod in Kalilauge erhaltene Flüssigkeit Schwefelwasserstoffgas, so zersetzen sich der Schwefelwasserstoff und die Jodsäure gegenseitig, es entsteht Wasser, und Jod und Schwefel werden frei. Der Schwefel scheidet sich aus, das Jod wird im Moment des Freiwerdens durch den Schwefelwasserstoff in Jodwasserstoff (ebenfalls unter Abscheidung von Schwefel) verwandelt, welcher mit dem Kali des zersetzten jodsauren Kalis Jodkalium und Wasser giebt (KaO, JO_5 und 6 HS geben KaJ und 6 HO und 6 S). Die *Pharmacopoea hannoverana* hat dies Verfahren adoptirt und Herzog, Eder und Capaun haben es allen anderen vorangestellt. Mir scheint es nicht empfehlenswerth, es hat nichts vor der directen Sättigung von Jodwasserstoffsäure mit kohlensaurem Kali voraus, denn man braucht für gleiche Mengen des Products dieselbe Menge von Schwefelwasserstoff, nämlich für 6 Aeq. Jodkalium 6 Aeq. Schwefelwasserstoff, und man kann daher füglich die Darstellung der Aetzkalilauge ersparen. Es liefert aber auch kein reines Präparat, denn die Reaction der Jodsäure auf Schwefelwasserstoff ist nicht so einfach als sie angegeben wurde, es entsteht nämlich dabei stets eine beträchtliche Menge von Schwefelsäure und man bekommt also ein schwefelsäurehaltiges Jodkalium*). (H. Rose.)

Wie das Jod aus dem Schwefelwasserstoff den Schwefel deplacirt, so deplacirt es auch den Schwefel aus den Lösungen der alkalischen Sulphurete. Man hat daher vorgeschlagen, eine wässerige Auflösung von Kaliumsulphuret (KaS) durch Jod zu zer-

*) Leitet man in eine Auflösung von jodsaurem Natron Schwefelwasserstoffgas, so wird die Flüssigkeit sauer, in Folge der Bildung von Schwefelsäure, und es zeigt sich dieselbe braune Färbung, welche man wahrnimmt, wenn man ein Gemisch von Jodkalium und jodsaurem Kali in verdünnte Schwefelsäure trägt.

setzen. Aber das Sulphuret ist schwierig rein zu erhalten, da beim Schmelzen des schwefelsauren Kalis mit Kohle in hessischen Tiegeln stets kieselsaures Kali entsteht, auch durchdringt das geschmolzene Sulphuret leicht den Tiegel. Eine geistige Auflösung von Schwefelkalium, die durch Behandeln von Schwefelleber mit Weingeist leicht zu erhalten steht (Seite 50), kann nach allen Erfahrungen nicht benutzt werden, da sie stets ein gefärbtes Präparat liefert, welches einen widrigen Geruch besitzt in Folge des Gehalts an einer Verbindung, die durch Einwirkung des Jods und Schwefels auf den Weingeist sich bildet. Von Mehreren ist die Benutzung des Schwefelbariums zur Zersetzung des entstandenen Jodbariums mit kohlensaurem oder schwefelsauren Kali empfohlen worden und Mohr hat neuerlichst diese Methode genauer geprüft und ihr in dem Anhange zu seiner *Pharmacopoea universalis* den Vorzug vor allen anderen gegeben.

Man mengt, nach Mohr, 24 Thle. höchst fein gepulverten Schwerspath, 5 Thle. Kohlenpulver, 1 Thl. Colophonium, besprengt das Gemenge mit etwas Wasser, so dass es zusammenballt, stampft es dann fest in einen Tiegel und glüht es mehrere Stunden lang in dem heftigsten Ofenfeuer, wodurch es sich in kohlehaltiges Schwefelbarium verwandelt, das nach dem Erkalten zerrieben und in einer gut verschlossenen Flasche aufbewahrt wird. Man übergiefst nun 16 Theile Jod mit 72 bis 84 Theilen Wasser in einer Porzellanschale und trägt von dem gepulverten kohlehaltigen Schwefelbarium nach und nach und unter häufigem Umrühren so viel ein, bis die Flüssigkeit, welche sich anfangs durch Auflösung von Jod in der entstandenen Jodbariumlösung braun färbt, wiederum vollkommen farblos wird und auch beim Umrühren farblos bleibt (BaS und J geben BaJ und S). Sobald dieser Punkt erreicht ist, trägt man nach und nach 11 Thle. gepulvertes schwefelsaures Kali in die Flüssigkeit, kocht dieselbe $\frac{1}{4}$ Stunde, filtrirt und süfst den Rückstand von schwefelsaurem Baryt sorgfältig aus (BaJ und KaO, SO_3 geben KaJ und BaO,SO_3). Derselbe kann nach Zusatz von Kohlenpulver von Neuem in Schwefelbarium verwandelt werden. Die erhaltene Jodkaliumlauge dampft man zur Krystallisation ein, die angeschossenen Krystalle lässt man in Trichter abtropfen und dann an einem warmen Orte trocken werden. Die Mutterlauge wird durch Barytsalz und Schwefelsäuresalz untersucht, ob sie schwefelsaures Kali oder Jodkalium im Ueberschusse enthält, der Ueberschuss von dem einen oder andern durch etwas Jodbarium oder schwefel-

saures Kali entfernt und die filtrirte Lauge zur Krystallisation verdampft und überhaupt aufgearbeitet.

Serullas lässt 2 Thle. fein gepulvertes Antimonmetall mit 5 Thln. Jod in einem Glaskolben bis zur Bildung von Jodantimon gelinde erhitzen, dann den Kolben zerschlagen, das Product pulverisiren, nach und nach in heifses Wasser eintragen, worin es in Jodwasserstoffsäure ($^2/_3$ des angewandten Jods enthaltend) und in ein basisches (oxydhaltiges) Jodantimon zerfällt, nach dem Decanthiren der sauren Flüssigkeit das letztere mit einer Lösung von kohlensaurem Kali auskochen, wodurch alles Jod entzogen wird, dann die filtrirte Lösung mit der Jodwasserstoffsäure vermischen und die gehörig neutralisirte Lauge eindampfen.

Das Jodkalium krystallisirt in Würfeln, welche gewöhnlich undurchsichtig sind, aus einer etwas freies Jod enthaltenden Lauge in Octaëdern, besitzt einen scharfen salzigen Geschmack, schmilzt in der Rothglühhitze und verdampft in höherer Temperatur. Es löst sich in Wasser unter beträchtlicher Erkältung sehr leicht auf, leichter als Chlorkalium, wird aber an der Luft nicht feucht, wenn es vollkommen rein und die Luft nicht sehr feucht ist. Auch in Weingeist löst es sich und kann dadurch von etwa dabei befindlichem kohlensauren, schwefelsauren und jodsauren Kali geschieden werden.

Aus der wässerigen Lösung des Salzes scheidet Chlorwasser Jod aus, welches auf Stärkemehl reagirt; salpetersaures Silberoxyd fällt einen käsigen gelben Niederschlag von Jodsilber, welcher sich in Ammoniak nicht auflöst; Quecksilberchlorid fällt scharlachrothes Quecksilberjodid.

Das Jodkalium wird sowohl für sich, als auch in Verbindung mit Jod als Arzneimittel benutzt; man kann für letztern Fall 30 Gran desselben mit 20 Gran Jod in einer Unze Wasser auflösen lassen. Das in den Officinen vorräthige Jodkalium ist häufig mit doppeltkohlensaurem, schwefelsaurem, und jodsaurem Kali und mit Chlorkalium verunreinigt. Entsteht beim Eintragen des Salzes in verdünnte Schwefelsäure ein anhaltendes Aufbrausen, so enthält es kohlensaures Kali, färbt sich dabei die Flüssigkeit braun (von freiem Jod), so enthält es jodsaures Kali. Die Färbung entsteht dadurch, dass sich die durch die Schwefelsäure gleichzeitig frei werdende Jodwasserstoffsäure und Jodsäure zersetzen (JO_5 und 5 HJ geben 5 HO und 6 J). Die Verunreinigung mit Chlorkalium ist ebenfalls sehr leicht zu ermitteln. Man setzt zu einer Lösung des Salzes salpetersaures Silberoxyd, bis sich der Nieder-

schlag leicht und in grofsen Flocken ausscheidet, giebt dann ein beträchtliches Uebermafs von Ammoniakflüssigkeit hinzu, rührt tüchtig durch und filtrirt. Lässt die ablaufende ammoniakalische Flüssigkeit beim Uebersättigen mit Salpetersäure einen weifsen käsigen Niederschlag fallen, so kam in dem Jodkalium Chlorkalium vor. Die Prüfung beruht auf der Leichtlöslichkeit des Chlorsilbers und der Unlöslichkeit des Jodsilbers in Ammoniakflüssigkeit, ich sage der Unlöslichkeit, denn ich habe bei den häufigen Prüfungen des Jodkaliums in den Apotheken, wenn dasselbe rein war, niemals einen Niederschlag von Jodsilber beim Neutralisiren der ammoniakalischen Flüssigkeit mit Salpetersäure erhalten. Kommt *viel* jodsaures Kali in dem Salze vor, so löst sich in der Ammoniakflüssigkeit jodsaures Silberoxyd, und man kann dann beim Neutralisiren mit Salpetersäure einen Niederschlag von jodsaurem Silberoxyd erhalten; dieser ist aber krystallinisch und leicht von dem käsigen Niederschlage zu unterscheiden. Das officinelle Jodkalium muss von Chlorkalium frei sein, man darf deshalb, wie oben angegeben, zur Darstellung desselben niemals die gewöhnliche Kalilauge aus gereinigter Pottasche anwenden. Bemerkenswerth ist, dass der schön gelbe Niederschlag von Jodsilber, welcher durch salpetersaures Silberoxyd in der Lösung von Jodkalium entsteht, auf Zusatz von Ammoniakflüssigkeit ganz blass wird. Vielleicht findet man später einen andern Salzbilder, von welchem diese Färbung herrührt.

Eine gesättigte Auflösung von Jodkalium nimmt, nach Baup, doppelt so viel Jod auf als mit der Kalium verbunden ist, lässt aber die Hälfte davon beim Verdünnen mit Wasser wieder fallen. Diese Lösungen können als Lösungen von resp. Dreifach- und Zweifach-Jodkalium (KaJ_3 und KaJ_2) betrachtet werden; sie entlassen das Jod beim Stehen an der Luft, schneller beim Erwärmen.

Bromkalium (*Brometum Kalii, Kalium bromatum*; fälschlich *Kali hydrobromicum*). — Formel: KaBr. — Atomgewicht oder Aequivalent: 1489 oder 119,12. — In 100: Kalium 32,17, Brom 67,83. — Das Bromkalium wird ganz auf denselben Wegen bereitet, auf denen man das Jodkalium gewinnt, siehe deshalb Jodkalium. Alles dort Gesagte gilt auch hier, wenn man das Wort Jod mit Brom vertauscht, jedoch ist die Bildung von Schwefelsäure bei der Bereitung der Bromwasserstoffsäure durch Einwirkung von Brom auf Schwefelwasserstoff zu berücksichtigen (Bd. II. 1. Seite 521).

Das Bromkalium gleicht im Aeufsern ganz dem Jodkalium, schmeckt auch wie dies, ist luftbeständig, schmilzt beim Rothglühen, verdampft in hoher Temperatur, löst sich in Wasser unter Kälteerzeugung und zwar in heifsem reichlicher, als in kaltem. Auch von Weingeist wird es aufgenommen. Aus der wässerigen Lösung desselben macht Chlor das Brom frei; enthält das Bromkalium Jodkalium, so wird auch Jod dadurch frei und dies reagirt auf bekannte Weise auf Stärkekleister. Die Verunreinigung mit Chlorkalium kann nicht auf dieselbe Weise wie beim Jodkalium mit Sicherheit ermittelt werden, weil das Bromsilber in Ammoniakflüssigkeit nicht unlöslich ist, man muss dazu den von H. Rose vorgeschlagenen Weg befolgen, welcher Bd. II. 1. Seite 523 gezeigt worden ist.

Das Bromkalium wird hin und wieder als Arzneimittel benutzt und bei dem jetzigen hohen Preise des Jods verdient seine Wirkung mit der des Jodkaliums sorgfältig verglichen zu werden.

Nach Löwig verhält sich die Lösung des Bromkaliums gegen Brom gerade so wie die Lösung des Jodkaliums gegen Jod, sie nimmt nämlich im verdünnten Zustande 1 Aeq., im concentrirten Zustande 2 Aeq. Jod auf. Aus der letzten Lösung scheidet indess Wasser kein Brom ab.

Fluorkalium. Formel: KaFl. — Atomgewicht oder Aequivalent: 722,8 oder 57,82. — In 100: Kalium 67,7, Fluor 32,3. — Man erhält dies Salz, wenn man wässerige Fluorwasserstoffsäure in einer Schale von Platin oder Silber mit kohlensaurem Kali nicht völlig neutralisirt, die Lauge zur Trockne eindampft und den Rückstand bis zum Verjagen der überschüssigen Säure glüht. Es ist schmelzbar, zerfliefst an der Luft, schmeckt scharf salzig und reagirt alkalisch. Die Lösung greift Glas an und giebt mit Schwefelsäure Fluorwasserstoffsäure. Wird dieselbe in sehr flachen Gefäfsen bei 35 bis 40° C. verdampft, so schiefsen wasserfreie Krystalle an, ähnlich dem Kochsalz, die aber an der Luft äufserst schnell zerfliefsen (Berzelius). Eine sehr concentrirte wässerige Lösung kann nach H. Rose eine strahlige Krystallisation von einem Salze liefern, das 4 Aeq. (39 Proc.) Wasser enthält und übergiefst man die wässerige Lösung mit Weingeist, so schiefsen in dem Maafse, als ihn dadurch Wasser entzogen wird, dieselben Krystalle an.

Fluorwasserstoff-Fluorkalium. Saures Fluorkalium, saures flusssaures Kali. — Formel: KaFl, HFl. — Wird eine Lö-

sung von Fluorkalium mit der hinreichenden Menge von wässeriger Fluorwasserstoffsäure versetzt oder wird wässerige Fluorwasserstoffsäure in zwei gleiche Theile getheilt, der eine mit kohlensaurem Kali neutralisirt und dann mit dem andern vermischt, so erhält man das Salz, beim Abdampfen der Lösung bis zur Krystallisation in Platingefäfsen, in breiten sich durchkreuzenden Blättern so angeschossen, dass die Mutterlauge davon ganz eingeschlossen ist. Beim freiwilligen Verdampfen in flachen Gefäfsen bilden sich rechtwinkelige vierseitige Tafeln, und in tieferen Gefäfsen entstehen Würfel. Das Salz ist wasserfrei, löst sich leicht in Wasser, sehr schwierig in Wasser welches Fluorwasserstoffsäure enthält, und giebt beim Erhitzen bis zum Glühen Fluorwasserstoffsäure mit Zurücklassung von Fluorkalium. Mit dem sechsfachen Bleioxyd erhitzt entweichen 11,6 Proc. Wasser, entstanden aus dem Wasserstoff des Salzes und dem Sauerstoff des Oxyds (Berzelius).

Borfluorkalium. Fluorborkalium. $KaFl, BFl_3$. — Beim Neutralisiren von Borfluorwasserstoffsäure (Bd. II. 1. Seite 557) mit kohlensaurem Kali oder beim Vermischen der ersteren mit Fluorkalium oder irgend einem andern Kalisalze scheidet sich Borfluorkalium als durchscheinender gallertartiger irisirender Niederschlag aus, der getrocknet ein weifses feines Pulver giebt. Der Wasserstoff der Borfluorwasserstoffsäure (HFl, BFl_3) wird dabei durch Kalium deplacirt. Man erhält die Verbindung auch durch Auflösen von 100 Thln. doppeltkohlensaurem Kali und 61,8 Thln. krystallisirter Borsäure in überschüssiger wässeriger Fluorwasserstoffsäure und Abdampfen zur Trockne.

Das Borfluorkalium schmeckt schwach bitter, nicht sauer. Es löst sich in 70 Thln. kaltem Wasser, reichlicher in heifsem Wasser. Auch von Alkohol wird es aufgenommen. Aus der heifs bereiteten wässerigen oder geistigen Lösung schiefst es in kleinen glänzenden wasserfreien Krystallen an. Es schmilzt vor dem Glühen, giebt in höherer Temperatur unter Aufbrausen Fluorborgas, erfordert aber zur vollständigen Zersetzung, nach welcher Fluorkalium hinterbleibt, eine lange anhaltende und strenge Hitze. Concentrirte Schwefelsäure zersetzt es schwierig und erst in der Wärme; es entwickelt sich anfangs Fluorborgas und dann destillirt ein Gemenge von Fluorwasserstoffsäure und liquider Borfluorwasserstoffsäure über. Von den Alkalien wird es gar nicht verändert; Ammoniakflüssigkeit löst es nicht reichlicher als Was-

ser auf (Kieselfluorkalium wird dadurch zersetzt), und aus der heifsbereiteten Lösung schiefst es, ebenso wie aus einer Lösung in Kalilauge, beim Erkalten unverändert an (Berzelius). Es wird zur Darstellung des Bors benutzt (II. 1. 218).

Kieselfluorkalium. Fluorkieselkalium: 3 KaFl, 2 $SiFl_3$ oder KaFl, $SiFl_2$ (Clark, Gmelin und Andere, II. 1. 559). Die Verbindung scheidet sich, wenn man Kieselfluorwasserstoffsäure mit einem Kalisalze in Lösung zusammenbringt, wie das Borfluorkalium, als durchscheinender irisirender Niederschlag aus, der nach dem Aussüfsen und Trocknen ein zartes weifses Pulver darstellt. Es ist in kaltem Wasser sehr schwer löslich, — man benutzt deshalb Kieselfluorwasserstoffsäure als Reagens auf Kali und zur Fällung von Kali, — von heifsem Wasser wird es reichlich aufgelöst; diese Lösung giebt beim Abdampfen kleine wasserfreie Krystalle. Es schmeckt säuerlich bitter, röthet Lackmus schwach. Es schmilzt bei anfangendem Glühen, giebt Kieselfluorgas und hinterlässt Fluorkalium. Die vollständige Zersetzung erfolgt leichter als bei dem Borfluorkalium. Das Gefäfs, in welchem die Zersetzung vorgenommen wird, bedeckt sich mit sehr fest ansitzender Kieselsäure, die aus dem Kieselfluorgas durch die Feuchtigkeit der Luft abgeschieden wird. Concentrirte Schwefelsäure entwickelt daraus Fluorkieselgas und Fluorwasserstoffsäuregas. Bei gewöhnlicher Temperatur wirken weder die Lösungen von ätzenden noch von kohlensauren Alkalien darauf ein, aber beim Kochen damit löst es sich auf und diese Lösung giebt beim Erkalten gallertartige Kieselsäure, indem Fluorkalium sich gebildet hat. Es wird zur Darstellung des Kiesels benutzt (II. 1. 224).

Cyankalium. — Formel: KaCy oder KaC_2N oder $KaC_2{}^{\prime}N_2$. — Atomgewicht oder Aequivalent: 814,8 oder 65,18. — In 100: Kalium 60, Cyan 40. — Bei dem Cyan (II. 1. 564) ist angeführt worden, dass sich Cyankalium bildet, wenn stickstoffhaltige Kohle mit kohlensaurem Kali geglüht wird. Diesen Weg benutzt man indess nicht zur Gewinnung des Cyankaliums, wohl aber dient er zur Bereitung des leicht krystallisirenden und in der Technik angewandten Blutlaugensalzes, des Kaliumeisencyanürs, welches den Ausgangspunkt zu allen Cyanverbindungen, so auch des Cyankaliums abgiebt (a. a. O.).

Wenn man Blutlaugensalz, das die Elemente von 2 Aeq. Cyankalium, 1 Aeq. Eisencyanür und 3 Aeq. Wasser enthält (2 KaCy, FeCy + 3 aq.), durch Erhitzen im gepulverten Zustande

auf einer Platte, vollständig entwässert und dann in einem hessischen oder eisernen Tiegel bei Rothglühhitze schmilzt, so wird das Eisencyanür desselben zersetzt in Kohleneisen, welches zurückbleibt, und in Stickstoffgas, welches entweicht. Die Zersetzung ist beendet, sobald eine, an einer eingetauchten irdenen Pfeife haftende Probe, beim Erkalten nicht zu einer braunen, sondern zu einer weifsen Masse erstarrt. Man kann dann das flüssige Cyankalium bei einiger Vorsicht zum Theil von dem Kohleneisen abgiefsen. Der Antheil des Products, welcher in dem Tiegel zurückgehalten wird, lässt sich mit Weingeist von 60 Procent bei Siedhitze ausziehen, wo man dann beim Erkalten des Auszuges Krystalle erhält, die mit Weingeist abzuwaschen, zwischen Papier zu pressen und schnell zu trocknen sind. Will man Wasser zum Ausziehen dieses Antheils anwenden, so muss man möglichst schnell und bei niederer Temperatur operiren, weil die wässerige Lösung des Cyankaliums Eisen auflöst und dann regenerirtes Blutlaugensalz enthält. Der concentrirte wässerige Auszug ist dann entweder im Vacuo neben Schwefelsäure abzudampfen oder es ist daraus durch Weingeist das Salz zu fällen.

Liebig hat diesen Process dahin abgeändert, dass er auf angegebene Weise ein inniges Gemenge aus 8 Thln. völlig entwässertem Blutlaugensalz und 3 Thln. trocknem kohlensauren Kali schmelzen lässt. Das kohlensaure Kali zerlegt das Eisencyanür, es entstehen zuletzt Cyankalium und kohlensaures Eisenoxydul. Das erstere mengt sich dem übrigen Cyankalium bei, das letztere wird sogleich, wie beim Erhitzen für sich, zersetzt, in Kohlensäure und Kohlenoxyd, welche entweichen, und in Eisenoxyduloxyd. Aber Eisenoxyd und Cyankalium wirken in hoher Temperatur so auf einander, dass der Sauerstoff des erstern das Cyan des letztern zu Cyansäure oxydirt. Das Endresultat des Processes ist daher ein geschmolzenes Gemenge aus Cyankalium und cyansaurem Kali, und metallisches Eisen, das als schwammige Masse am Boden des Tiegels lagert und von dem jenes Gemenge zum gröfsten Theil abgegossen werden kann. Da der Gehalt an Cyansäure-Salz für viele Anwendungen des Cyankaliums ohne Nachtheil ist, so pflegt dieser Weg zur Darstellung desselben sehr gewöhnlich befolgt zu werden. Um das Cyan der im Tiegel zurückbleibenden Salzmasse nicht verloren gehen zu lassen, empfiehlt Liebig, den Tiegel mit Wasser auszulaugen, die Lauge mit etwas Schwefeleisen zu digeriren, das

sich leicht darin löst, und dann zur Krystallisation zu verdampfen, wonach Blutlaugensalz anschiefst, während in der Mutterlauge Schwefelkalium bleibt (siehe Blutlaugensalz).

Wenn man dem Gemenge aus 8 Thln. entwässertem Blutlaugensalz und 3 Thln. kohlensaurem Kali 1 Thl. feines Kohlenpulver zusetzt, wie es von Wöhler empfohlen worden, so ist die geschmolzene Masse aus leicht zu erkennenden Gründen frei von cyansaurem Kali. Wöhler hat diese Masse zur Darstellung der Blausäure vorgeschlagen (II. 1. 574); man könnte daraus wohl durch heifsen 60procentigen Weingeist das Cyankalium rein erhalten.

Wiggers lässt zur Darstellung eines völlig reinen Präparats die bei der Destillation von 2 Thln. Blutlaugensalz mit nur mäfsig verdünnter Schwefelsäure sich entwickelnde Cyanwasserstoffsäure (II. 1. 578) in eine Vorlage treten, worin sich eine Auflösung von 1 Thl. Kalihydrat in 3 bis 4 Thln. Weingeist, von mindestens 90 Proc. Gehalt, befindet. Die Säure wird lebhaft unter beträchtlicher Erwärmung absorbirt, weshalb für gute Abkühlung Sorge zu tragen, und die Kalilösung verwandelt sich zuletzt in einen Brei von Cyankalium. Man bringt denselben sofort auf ein Filter, süfst ihn mit Alkohol aus, presst ihn zwischen Fliefspapier und trocknet das Salz endlich möglichst schnell.

Das Cyankalium schmeckt scharf alkalisch, bittermandelartig (nach Blausäure). Wie seine Bereitung ergiebt, verträgt es Glühhitze, ohne Zersetzung zu erleiden; hat die Luft Zutritt zu dem schmelzenden Salze, so bildet sich cyansaures Kali (II. 1. 598). Beim Vorhandensein von Wasser zeigt es eine sehr geringe Beständigkeit. Es zerfliefst an der Luft, riecht nach Blausäure und nach und nach wird es durch die Kohlensäure der Luft vollständig in kohlensaures Kali verwandelt. Vom Wasser wird es sehr leicht aufgelöst, die Lösung reagirt alkalisch und riecht nach Blausäure; deshalb, nämlich weil man den Neutralitätspunkt nicht treffen kann, lässt sich dieselbe nicht direct aus wässeriger Cyanwasserstoffsäure und Kalilauge darstellen. Sie wird wie das Salz selbst durch die Kohlensäure der Luft zersetzt, erleidet aber auch allmälig beim Aufbewahren in verschlossenen Gefäfsen eine Zersetzung, indem sie sich braun färbt (II. 1. 595). Weingeist fällt das Salz aus der concentrirten wässerigen Lösung; siedender Weingeist von 60 Proc. löst es ziemlich reichlich, beim Erkalten scheiden sich Krystalle aus. Stärkerer Weingeist löst es in sehr geringer Menge. Wird die wässerige Lösung in einer Retorte ein-

gekocht, so findet Zersetzung des Salzes statt, es entweicht Ammoniak und ameisensaures Kali bleibt zurück (KaC_2N und 4 HO geben KaO, C_2HO_3 und H_3N).

Man benutzt jetzt das Cyankalium in der Technik zur Bereitung von Metallauflösungen zu galvanoplastischen Niederschlägen und von Liebig, Fresenius und Haidlen ist es als wichtiges Reagens in die analytische Chemie eingeführt, namentlich zur Scheidung von Kobalt und Nickel vorgeschlagen worden. Es ist ein äufserst kräftiges Reductionsmittel, indem es aus den meisten Metalloxyden, ja selbst aus Schwefelmetallen, so z. B. aus Schwefelarsen, wenn es mit denselben geglüht wird, die Metalle reducirt. Das nach Liebig's Vorschrift dargestellte, cyansäurehaltige Präparat ist für diese Benutzungen anwendbar. Das vollkommen reine Salz hat man anstatt der Blausäure als Medicament empfohlen, es wirkt nicht minder energisch als diese und ist deshalb mit der äufsersten Vorsicht zu gebrauchen. Bemerkt zu werden verdient, dass manche Aerzte auch das Blutlaugensalz unter dem Namen *Kali hydrocyanicum* (blausaures Kali) verschreiben und dass die Dispensation des Cyankaliums für Blutlaugensalz schon ein Menschenleben gekostet hat.

Rhodankalium. Schwefelcyankalium. Sulphocyankalium. Formel: KaRn oder KaCsy oder KaC_2NS_2. — Atomgewicht oder Aequivalent: 1214,8 oder 97,18. — In 100: Kalium 40,26, Rhodan 59,74. — Die Darstellung des Rhodankaliums, welches den Ausgangspunkt zu den übrigen Rhodanverbindungen bildet, ist schon bei dem Rhodan II. 1. S. 620 gelehrt worden.

Das Salz krystallisirt aus der heifs bereiteten weingeistigen Auflösung in langen gestreiften wasserfreien farblosen Säulen. Es besitzt im Aeufsern grofse Aehnlichkeit mit Salpeter und hat auch wie dieser einen kühlenden etwas beifsenden Geschmack. Es ist so leicht löslich in Wasser, dass es in feuchter Luft zerfliefst. Bei der Auflösung in Wasser findet sehr bedeutende Temperaturerniedrigung statt (Marchand). Beim Erhitzen schmilzt es ohne Zersetzung zu erleiden, wie sich aus der Art und Weise seiner Gewinnung ergiebt.

Xanthankalium. Ueberschwefelcyankalium: KaC_2NS_3. Was in Betreff dieser Verbindung bekannt ist, wurde II. 1. 628 bei dem Xanthan mitgetheilt.

Mellankalium: KaC_6N_4. Die Bereitung und die Eigenschaften dieses Salzes, welches das Material zur Darstellung der

Mellanwasserstoffsäure und der übrigen Mellanüre abgiebt, ist bei dem Mellan (II. 1. 643) ganz ausführlich besprochen worden.

Kohlensaures Kali. — Formel: KaO, CO_2. — Atomgewicht oder Aequivalent: 864 oder 69,12. — In 100: Kali 68,2, Kohlensäure 31,8. — Wenn man Kalisalze organischer stickstofffreier Säuren zum Glühen erhitzt, so werden die Säuren, wie organische Körper überhaupt, zersetzt. Das Kali der Salze bleibt aber nicht frei zurück, sondern stets gebunden an Kohlensäure, die bei der Zersetzung der organischen Säuren entsteht, und meistens gemengt mit Kohle, welche sich dabei ausscheidet. Dies ist im Allgemeinen der Weg, auf welchem sowohl das reine kohlensaure Kali gewonnen wird, als auf welchem auch das kohlensaure Kali in die Pottasche, ein Gemenge verschiedener Kalisalze, kommt (siehe oben Seite 36 und unten Pottasche).

Sauerkleesalz (zweifach oxalsaures Kali: KaO, C_2O_3 + HO, C_2O_3 + 2 aq.), ein Salz, das in dem Safte der Oxalisarten und Rumexarten enthalten ist und daraus dargestellt wird, und Weinstein (zweifach weinsaures Kali: KaO, $C_4H_2O_5$ + HO, $C_4H_2O_5$), ein Salz, das in dem Traubensafte vorkommt und sich aus dem jungen Weine ablagert, sind es, welche vorzugsweise zur Darstellung des kohlensauren Kalis dienen.

Um das Präparat im vollkommen reinen Zustande zu erhalten, müssen die genannten Salze vollkommen rein sein und muss man in Gefäfsen von Silber arbeiten, weil irdene Gefäfse oder Gefäfse aus unedlen Metallen das Präparat mit Kieselsäure und Erden verunreinigen oder metallhaltig machen. Das Sauerkleesalz des Handels lässt sich durch Umkrystallisiren vollständig rein erhalten; der gereinigte Weinstein des Handels ist durch Auskochen mit gleichviel Wasser, dem $\frac{1}{16}$ Salzsäure zugesetzt ist, und nachheriges Auswaschen, auch wohl noch Umkrystallisiren, von dem weinsauren Kalke zu befreien, der darin stets vorkommt. Man glüht die Salze in einem Tiegel von Silber, so lange als noch brennbare Gase entweichen, laugt den Rückstand, welcher aus kohlensaurem Kali, bei Anwendung von Weinstein gemengt mit Kohle, besteht, mit Wasser aus, dampft die Lauge, nachdem sie durch Filtriren geklärt worden, in einem silbernen Gefäfse bis zur Trockne und bringt das trockene körnige Pulver sofort in eine gut zu verstopfende Flasche.

Da die Oxalsäure jetzt für niedrigen Preis im Handel zu haben ist, so kann man sich auch zweifach oxalsaures Kali aus die-

ser Säure und gereinigter Pottasche (einem unreinen kohlensauren Kali, siehe unten) darstellen. Man theilt ein bestimmtes Gewicht der Säure in zwei gleiche Theile, neutralisirt die siedend heifse wässerige Auflösung des einen Theils mit der gereinigten Pottasche, setzt dann zu der Lauge den andern Theil der Säure und filtrirt siedend heifs, wo dann beim Erkalten das Salz auskrystallisirt. Durch wiederholtes Umkrystallisiren wird es von allen fremden Salzen gereinigt. Nur zu manchen analytischen chemischen Arbeiten ist ein auf angegebene Weise bereitetes vollkommen reines kohlensaures Kali erforderlich.

Das *Kali carbonicum* der Officinen, das *Sal Tartari*, ist ein fast reines kohlensaures Kali; es ist so rein, dass es für die allermeisten Anwendungen anstatt des völlig reinen Salzes benutzt werden kann. Nach Wackenroder stellt man sich dasselbe am besten auf folgende Weise dar. Ein hessischer Schmelztiegel, welcher innen mit einem Brei aus stark geriebenem Stärkemehl und Wasser, oder aus Stärkemehl und Gummischleim ausgestrichen ist, wird zu $^2/_3$ bis $^3/_4$ mit Krystallen von gereinigtem Weinstein angefüllt, die man sorgfältig und öfters mit reinem kalten Wasser abgeschwemmt und dann wieder getrocknet hat. Man glüht schwach, so lange noch brennbare Gase entweichen, schüttet die erkaltete Weinsteinkohle in eine Porzellanschale oder in einen blanken eisernen Kessel, übergiefst sie mit ohngefähr dem Vierfachen Wasser, digerirt eine halbe Stunde bei gelinder Wärme und filtrirt. Die rückständige Kohle kann noch mehrere Male mit heifsem Wasser ausgelaugt werden, aber die so erhaltenen verdünnten Auszüge sind reicher an Kalk und werden daher am besten für sich behandelt. Die filtrirte Lösung des kohlensauren Kalis lässt man einige Tage in einer Porzellanschale stehen, giefst sie dann vom entstandenen Bodensatze ab oder filtrirt und dampft sie bis zur Trockne ein. Das erhaltene weifse Salz löst man in dem Dreifachen Wasser auf, lässt wieder einige Tage stehen, decanthirt oder filtrirt und dampft dann die Lauge wieder zur Trockne. Man erhält so ein Salz, welches nur unbedeutende Spuren von Chlor, Kalk, Magnesia und Kieselerde enthält, und welches nicht allein für pharmaceutische und medicinische Anwendungen, sondern selbst für die meisten analytischen Versuche hinreichend rein ist. 3 Pfd. gereinigter Weinstein geben ohngefähr 1 Pfd. *Kali carbonicum purum*.

Wird, anstatt des gereinigten Weinsteins, roher Weinstein zur Darstellung des Präparats genommen, so enthält dasselbe et-

was Cyankalium. Der rohe Weinstein ist nämlich nie ganz frei von stickstoffhaltigen organischen Substanzen (Ferment), dadurch erklärt sich das Entstehen dieser Verbindung (II. 1. 564). Ein Theil derselben wird bei dem Auslaugen der Weinsteinkohle und bei dem Eindampfen der Lauge zersetzt (Seite 68), aber vollständige Zersetzung findet erst statt, wenn man wiederholt das Präparat in Wasser auflöst und die Auflösung verdampft.

Trägt man ein Gemenge aus Weinstein und Salpeter (salpetersaurem Kali) portionsweise in einen glühenden Tiegel, so erfolgt Verpuffung, das ist lebhafte Verbrennung des Kohlenstoffs der Weinsäure durch den Sauerstoff der Salpetersäure und es bleibt sowohl das Kali des Weinsteins als auch das des Salpeters als kohlensaures Kali zurück. Nimmt man auf 3 Thle. Weinstein 1 Thl. Salpeter, so besitzt die Masse nach der Verpuffung eine schwarze Farbe, von unverbrannter Kohle aus dem Weinstein, weil bei diesem Verhältnisse der Sauerstoff der Salpetersäure zur vollständigen Verbrennung des Kohlenstoffs nicht hinreicht; sie hat von den älteren Chemikern den Namen schwarzer Fluss erhalten. Nimmt man gleiche Theile Weinstein und Salpeter, so ist die verpuffte Masse weifs, da bei diesem Verhältnisse sogar noch mehr Salpeter vorhanden ist, als zur Verbrennung des Kohlenstoffs erforderlich; sie hat den Namen weifser Fluss erhalten. Die Benennung »Fluss« bezieht sich auf die Benutzung dieser Massen bei Reductionen der Metalle (Seite 12).

Das durch Auslaugen des schwarzen Flusses gewonnene kohlensaure Kali kann Cyankalium und alle Verunreinigungen des angewandten Salpeters enthalten, auch, in Folge unvollständiger Verpuffung, vom Empyreuma gefärbt sein. Dass der weifse Fluss kein reines kohlensaures Kali ist, lässt sich leicht erkennen, er muss namentlich salpetrigsaures Kali enthalten und er kann durch Salze aus unreinem Salpeter verunreinigt sein.

Wenn man, anstatt des Weinsteins, Kohle mit Salpeter mengt, und das Gemenge verpufft, so ist das Resultat im Allgemeinen dasselbe, das heifst, so wird, je nach dem Verhältnisse der Materialien, der Rückstand schwarz oder weifs sein. Das durch Auslaugen oder Auflösen u. s. w. dieses Rückstandes gewonnene kohlensaure Kali enthält fremde Salze aus der Asche der Kohle, salpetrigsaures Kali, wenn der Rückstand weifs war, und die Verunreinigungen des Salpeters, wenn dieser nicht vollkommen rein angewandt wurde.

Das reine kohlensaure Kali, durch Eindampfen einer Lauge

bis zur Trockne erhalten, bildet ein blendend weifses körniges Pulver. Es ist in diesem Zustande wasserfrei, zerfliefst an der Luft und löst sich in Wasser leicht auf. Die Auflösung reagirt stark alkalisch, besitzt einen scharfen, alkalischen Geschmack, wirkt aber nicht ätzend. Die concentrirteste heifs bereitete Lösung, in der auf 1 Thl. Wasser über 2 Thle. des Salzes enthalten sind, siedet bei 135° C. (Poggiale). Aus einer mäfsig concentrirten Lösung (von 1,62 specif. Gew.) schiefsen beim Erkalten Krystalle an, welche 2 Aeq. (20,5 Proc.) Wasser enthalten. Von Alkohol wird das Salz nicht gelöst; es zerfliefst in wässerigem Alkohol, indem es diesem das Wasser entzieht. Mit Salpetersäure neutralisirt darf die Lösung nicht durch Chlorbarium, salpetersaures Silberoxyd und oxalsaures Kali getrübt werden (Schwefelsäure-Salze, Chloride, Kalk); mit Salzsäure übersättigt und im Platinoder Silberkessel zur Trockne eingedampft, muss sich der Rückstand vollständig, ohne Kieselerde zu hinterlassen, in Wasser wieder auflösen.

Das *Kali carbonicum purum* (*Sal Tartari*) der Officinen muss vollkommen ungefärbt sein (Empyreuma) und sich in Wasser vollständig auflösen. Die Lösung darf nach Neutralisation mit Salpetersäure gar nicht oder doch nur höchst unbedeutend durch Chlorbarium, salpetersaures Silberoxyd und oxalsaures Kali getrübt werden (Schwefelsäure-Salze, Chloride, Kalk). Wird die Lösung mit einer Eisenoxyduloxydlösung (an der Luft gestandene Eisenvitriollösung) versetzt und dann mit Salzsäure angesäuert, so entsteht ein Niederschlag von Berlinerblau, wenn es Cyankalium enthält (s. oben), auch zeigt sich dann der Geruch nach Blausäure, wenn man die Lösung mit einer Säure ansäuert. Gestattet die Landespharmacopoe die Bereitung aus rohem Weinstein, so kann gegen diesen Gehalt an Cyankalium nichts erinnert werden.

Für viele pharmaceutische und fast alle technischen Benutzungen kann anstatt dieses aus Weinstein bereiteten kohlensauren Kalis die gereinigte Pottasche, welche ein unreineres kohlensaures Kali ist, genommen werden (siehe unten).

Der *Liquor Kali carbonici* ist die Auflösung des kohlensauren Kalis aus Weinstein in Wasser. Früher war anstatt desselben das *Oleum Tartari per deliquium* in Gebrauch, welches man durch Zerfliefsen des kohlensauren Kalis an der Luft erhält. Da das kohlensaure Kali beim Zerfliefsen auch Kohlensäure aufnimmt, so sind beide Präparate nicht ganz gleiche.

Pottasche (*Cineres clavellati*). Der Thon und mehrere andere Mineralien, welche sich in der obersten Schicht des Erdballs, in der Ackerkrume, finden, enthalten Kali. Die Pflanzen nehmen, aufser anderen unorganischen Substanzen, das Kali aus dem Boden, auf welchem sie wachsen, sie enthalten dasselbe theils gebunden an organische Säuren, z. B. Weinsäure, Oxalsäure, theils als schwefelsaures Kali und Chlorkalium. Beim Verbrennen der Pflanzen bleibt ein feuerbeständiger Rückstand, ein Gemenge der verschiedenen unorganischen Stoffe, welcher Asche genannt wird. Die Verbindungen, welche die Asche enthält, sind nicht durchgehends dieselben, welche in den Pflanzen vorkommen; die hohe Temperatur beim Einäschern zerstört Verbindungen und erzeugt neue Verbindungen. Der Antheil der Basen, welcher in den Pflanzen an organische Säuren gebunden vorkommt, findet sich in der Asche an Kohlensäure gebunden, es entsteht z. B. aus dem weinsauren Kali und dem oxalsauren Kali beim Verbrennen der Pflanzen kohlensaures Kali (s. oben). Die Zusammensetzung der Asche ist verschieden nach der Pflanzenspecies, aus welcher sie gewonnen, und nach der Zusammensetzung des Bodens, auf welchem die Pflanzen wuchsen, denn es scheint, als ob die Basen, welche in demselben an organische Säuren gebunden sind, einander in äquivalenter Gewichtsmenge vertreten können, so dass die Pflanzen z. B. beim Mangel an Kali im Boden, eine äquivalente Gewichtsmenge Kalkerde oder Talkerde aufnehmen (Liebig); so enthalten z. B. die Strandpflanzen vorzugsweise Natron, während die Pflanzen der Binnenländer Kali enthalten. Aber einige Pflanzen bedürfen zu ihrer Existenz eine gewisse Menge einer bestimmten Base oder eines bestimmten Salzes; in den Trauben wird Weinstein erzeugt, in den Oxalisarten Kleesalz; die Erzeugung dieses Salzes gehö.t zum Leben der Pflanzen, und es ist sonderbar, zu behaupten, dass alles Kali und alle Kaliumverbindungen, welche der Chemiker und Techniker benutzt, ihren Ursprung aus dem zufälligen und unwesentlichen Gehalte der Pflanzen an Kaliumverbindungen haben sollen (Liebig). Die Menge der Asche ist sehr verschieden; die saftreichsten Pflanzen und Pflanzentheile geben im Allgemeinen die meiste Asche; Kräuter z. B. mehr als Sträucher, Sträucher mehr als Bäume, die Blätter des Baumes mehr als der Stamm; besonders ist die Menge der in dem Pflanzensafte auflöslichen Verbindungen, also namentlich die Menge der Alkalisalze in den saftreichsten Pflanzen und Pflanzentheilen am gröfsten.

In der Asche fast aller Pflanzen werden angetroffen Chlorkalium und Chlornatrium, kohlensaures, schwefelsaures und kieselsaures Kali und Natron (in Wasser lösliche Verbindungen), ferner kohlensaure und phosphorsaure Kalkerde und Magnesia, Manganoxyd, Eisenoxyd, Kieselsäure (in Wasser unlösliche Verbindungen). Die Pottasche des Handels besteht im Wesentlichen aus den durch Auslaugen der Asche und durch Eindampfen und Calciniren gewonnenen auflöslichen Salzen der Asche. Die meiste Pottasche wird aus Holzasche gewonnen. In den Ländern, wo das Holz wenig Werth hat, äschert man dasselbe absichtlich für die Pottaschefabrikation ein, in anderen Ländern benutzt man die Asche, welche in den Aschenräumen der Feuerungen sich ansammelt. Die Asche wird, mit Wasser angefeuchtet, in mit Seihboden versehene Auslaugekübel mäfsig fest eingestampft und durch Aufgiefsen von kaltem und heifsem Wasser ausgelaugt. Die ablaufende verdünnte Lauge wird auf neue Asche gegeben, bis sie ziemlich concentrirt ist, und dann in eisernen Pfannen zur Trockne eingedampft. Die zurückbleibende Salzmasse heifst rohe Pottasche, sie ist dunkelbraun gefärbt von der humusartigen Substanz, welche die Lauge aus den noch nicht völlig verkohlten Pflanzentheilen, die sich immer zwischen der Asche finden, aufgelöst hat. Zur Zerstörung dieser färbenden Substanz wird die rohe Pottasche in Flammenöfen calcinirt, bis sie vollkommen weifs oder bläulich weifs geworden ist. Dies Glühen der rohen Pottasche wurde früher in eisernen Töpfen ausgeführt, und da im Plattdeutschen Topf Pott heifst, so schreibt sich hiervon der Name Pottasche her.

Gute Pottasche muss eine weifse oder bläulich weifse trockne Salzmasse darstellen. Die bläuliche Farbe rührt von mangansaurem Kali her. Wegen ihres Gehalts an kohlensaurem Kali wird sie leicht feucht, sie muss deshalb in gut verschlossenen Gefäfsen aufbewahrt werden. Kochendes Wasser darf nicht viel davon ungelöst lassen; betrügerische Beimengungen von Sand und anderen unauflöslichen Stoffen lassen sich hier erkennen. Die Zusammensetzung muss, wie sich aus dem Mitgetheilten ergiebt, ungemein verschieden sein. Hermann fand in der Kasan'schen Pottasche:

In Wasser löslich.		In Wasser unlöslich.	
Kohlensaures Kali (natronhaltig)	78,00		
Schwefelsaures Kali . . .	17,00	Kalk	0,05
Chlorkalium	3,96	Thonerde . .	0,01
Phosphorsaures Kali . . .	0,44	Manganoxyd .	0,01
Kieselsäure	0,34	Kieselsäure . .	0,13
	99,74		0,20

Eine in Helmstedt (Herzogthum Braunschweig) fabricirte Pottasche enthielt, nach Limprecht, an in Wasser löslichen Salzen:

Kohlensaures Kali (und Natron?) .	49,0
Schwefelsaures Kali	40,5
Chlorkalium	10,0
	09,5.

Ueber die Ermittelung des Gehalts an kohlensaurem Kali siehe unten: Alkalimetrie.

Gereinigte Pottasche. *Cineres clavellati depurati.* Für viele Zwecke, bei denen der Gehalt der Pottasche an schwefelsaurem Kali und Chlorkalium nicht in Betracht kommt oder sogar unerwünscht ist, stellt man sich aus der Pottasche ein Präparat dar, welches vorzugsweise nur deren kohlensaures Kali (und Natron) enthält. Dies ist die sogenannte gereinigte Pottasche; sie kann in den allermeisten Fällen anstatt des reinen kohlensauren Kalis benutzt werden (Seite 73). Mehrere Vorschriften zur Bereitung derselben sind gegeben, die folgende von Mayer zuerst vorgeschlagene und sowohl von Gmelin als auch von Mohr (mit einigen Abänderungen) empfohlene scheint den Vorzug zu verdienen, da nach derselben ein sehr reines Präparat bei möglichst grofser Ausbeute erhalten werden soll.

Man übergiefst (nach Mohr, Anhang zur *Pharmacopoea universalis*) 10 Thle. gute Pottasche mit 6 Thln. Regenwasser und lässt sie damit, unter öfterm Umrühren, 12 Stunden stehen. Nach dieser Zeit wird die Lauge abgegossen, wenn man will colirt, und der Rückstand noch zweimal auf gleiche Weise mit kaltem Wasser ausgezogen. Sämmtliche filtrirte Lauge dampft man alsdann zur Syrupsconsistenz und lässt sie erkalten, wobei das kohlensaure Kali in Krystallen anschiefst. Man bringt dieselben in einen Trichter, damit die Lauge abtropfe, verdampft diese nochmals bis zum Krystallisationspunkte und trennt die Krystalle durch Abtropfenlassen von der Matterlauge. Die gewonnenen Krystalle behandelt

man mit eben nur so viel kaltem Wasser, als zur Auflösung des kohlensauren Kalis erforderlich, filtrirt die Lösung und dampft dieselbe zur Krystallisation so wie auch die davon fallende Mutterlauge. Endlich verwandelt man die gut abgetropften Krystalle durch Erhitzen in einem blanken eisernen Kessel oder in einer Porzellanschale, unter stetem Umrühren in ein trockenes körniges Pulver.

Das Reinigungsverfahren bedarf kaum einer Erläuterung. Bei der Behandlung der Pottasche mit einer geringen Menge kalten Wassers wird vorzugsweise das kohlensaure Kali, als das am leichtesten lösliche Salz, in Auflösung gebracht; das schwerlösliche schwefelsaure Kali bleibt fast vollständig, das Chlorkalium zum grofsen Theil ungelöst. Beim Eindampfen der Lauge zum Krystallisiren, scheiden sich das in überwiegender Menge vorhandene kohlensaure Kali und die geringe Menge des vorhandenen schwefelsauren Kalis aus, das Chlorkalium bleibt in der Mutterlauge. Behandelt man die Krystalle nun nochmals mit wenig Wasser, so lässt dies das schwefelsaure Kali ungelöst und die zur Krystallisation verdampfte Lauge giebt nun Krystalle von reinerem kohlensauren Kali, da das Chlorkalium, welches die zuerst erhaltenen Krystalle durch die anhängende Mutterlauge verunreinigt, nun zum gröfsten Theile mit der Mutterlauge abfliefst. Die Kieselsäure des kieselsauren Kalis bleibt zum Theil beim Behandeln der Pottasche und der Krystalle mit wenig Wasser ungelöst (in Folge der Zersetzung des kieselsauren Kalis durch die Kohlensäure der Luft), zum Theil bleibt dieselbe in Verbindung mit Kali in der Mutterlauge.

Minder zweckmäfsig soll es sein, wie es aber sehr gewöhnlich geschieht, die durch wiederholtes Auslaugen der Pottasche mit wenig kaltem Wasser erhaltene Lauge direct zur Trockne einzudampfen, den Rückstand nochmals mit der zum Auflösen des kohlensauren Kalis eben erforderlichen Menge kalten Wassers zu behandeln, die colirte oder filtrirte Lauge einige Tage stehen zu lassen, dann dieselbe zu decanthiren oder nochmals zu coliren und sie hierauf zur Trockne zu bringen. Das so erhaltene Präparat soll minder frei sein von Chlorkalium und kieselsaurem Kali. Durch noch öfter wiederholtes Behandeln des Präparats mit wenig kaltem Wasser, wo stets etwas Kieselsäure ungelöst bleibt, und Eindampfen der Lauge kann die Reinigung noch weiter getrieben werden.

Mehrere Pharmacopoeen, unter anderen die Preufsische

Pharmacopoe, lassen die Pottasche mit dem doppelten Gewichte siedenden Wassers ausziehen, die Lauge so weit eindampfen, dass schwefelsaures Kali und Chlorkalium auskrystallisiren, sie dann von den Krystallen trennen, zur Trockne bringen, den Rückstand mit wenig kaltem Wasser behandeln und die so gereinigte Lauge eindampfen.

Die gereinigte Pottasche muss, wie das kohlensaure Kali aus Weinstein, ein trockenes weifses körniges Pulver darstellen. Färbung deutet auf Unreinlichkeit bei der Darstellung, namentlich auf Anwendung unreiner oder ungebleichter Colatorien und hölzerner Spatel zum Umrühren. Sie enthält 1 bis 5 Proc. Chlorkalium, geringe Mengen von kieselsaurem Kali, Spuren von schwefelsaurem Kali und einigen Metalloxyden, namentlich Eisenoxyd und Kupferoxyd (II. 1. 258). Beim Behandeln mit Wasser dürfen nur wenige Flocken ungelöst bleiben (Kieselsäure). Die Auflösung darf beim Ansäuern mit Salpetersäure nicht sehr viele Kieselsäure fallen lassen (kieselsaures Kali) und nicht stark getrübt werden durch Chlorbarium (schwefelsaures Kali). Salpetersaures Silberoxyd erzeugt in der angesäuerten Lösung stets einen Niederschlag von Chlorsilber (Chlorkalium), der Niederschlag darf aber nicht zu beträchtlich sein.

Dass ein kalter nur mit wenig Wasser bereiteter Auszug der Pottasche in manchen Fällen eine Auflösung der gereinigten Pottasche ersetzen kann, brauchte wohl kaum gesagt zu werden.

Alkalimetrie. Obgleich für manche Anwendungen, z. B. für die Fabrikation des Alauns und des Glases, der Gehalt der Pottasche an Kalisalzen im Allgemeinen in Betracht kommt, so ist doch für die bei weitem häufigeren Anwendungen, z. B. für die Darstellung von gereinigter Pottasche, von Kalilauge u. s. w. nur der Gehalt an kohlensaurem Kali das Werthvolle in derselben, und daher eine leichte und bequeme Methode der Bestimmung desselben von grofser Wichtigkeit für die Technik. Unter den verschiedenen hiezu vorgeschlagenen Methoden scheint noch immer diejenige für den Techniker die bequemste zu sein, bei welcher der Gehalt an kohlensaurem Kali durch die zur Neutralisation erforderliche Menge einer Säure von bestimmter Sättigungscapacität ermittelt wird. Diese Methode ist dann, mit einigen Abänderungen, auch anwendbar zur Bestimmung des Gehalts an kohlensaurem Kali in der Holzasche, des Kalis in der Kalilauge, des kohlensauren Natrons in der Soda und des Ammoniaks in der Ammoniakflüssigkeit. Sie soll im Folgenden beschrieben werden.

Die zur Neutralisation zu verwendende Säure, die Probesäure, deren Anfertigung sogleich angegeben werden soll, wird nicht gewogen, sondern in einer hunderttheiligen Glasröhre, welche man daher gewöhnlich das Alkalimeter nennt, gemessen. Eine unten zugeschmolzene, ohngefähr 14 Zoll lange und $5/8$ Zoll weite, Glasröhre, die man oben, durch eine gröfsere Ausbiegung des Randes an einer Stelle, mit einem Ausgusse versehen lässt, wird auf die Theil I. Seite 270 u. f. beschriebene Weise durch Einmessen bestimmter Volumina Quecksilber (am besten vom Mechaniker) in 100 gleich grofse Grade getheilt, von denen jeder 1 Grm. Wasser (1 Cubiccentimeter) fasst (Fig. 4).

Fig. 4.



Es ist zweckmäfsig, dass die Theilung nicht die ganze Länge der Glasröhre einnimmt, sondern dass oben ein paar Zoll ohne Graduirung bleiben, wie es die Abbildung zeigt, weil dadurch das Ausgiefsen aus der Röhre erleichtert wird. Ein hölzerner Fufs mit einer, der Weite der Röhre entsprechenden, Vertiefung dient zum Feststellen derselben, wie ebenfalls aus der Abbildung zu ersehen ist. In Frankreich hat man, um die Probesäure bequem ausgiefsen zu können, neben der graduirten Röhre, deren Grade dem Volumen von $1/2$ Cubiccentimeter ($1/2$ Grm. Wasser) entsprechen, ein dünnes Ausgussrohr angebracht, wie es Fig. 5 zeigt, aber die leichte Zerbrechlichkeit des Instruments spricht gegen diese Einrichtung.

Fig. 5.



Die Probesäure von bestimmter Sättigungscapacität wird für die oben angegebene Gröfse der Grade der Röhre (1 Cubiccentimeter) auf folgende Weise bereitet. Man vermischt eine beliebige Menge concentrirter englischer Schwefelsäure mit ohngefähr dem zwölffachen Gewichte Wasser (etwa $1/2$ Pfd. mit 6 Pfd. Wasser, 500 Grm. mit 6000 Grm., oder noch gröfsere Quantitäten), indem man unter Umrühren die gewogene Säure in das gewogene oder gemessene Wasser giefst, und füllt die so erhaltene verdünnte Säure auf Flaschen*). Man giebt dann ohngefähr 2 Loth (30 Grm.) zer-

*) Ich will hier nochmals ausdrücklich bemerken, dass dies Verhältniss der Säure zum Wasser nur für die angegebene Gröfse der Grade der Maafsröhre gilt, und dass die Menge der Säure in dem Verhältnisse zu ver-

riebenes zweifach kohlensaures Natron, das von fremden Salzen vollkommen frei sein muss, in eine Porzellanschale und erhitzt es unter fortwährendem Umrühren über Kohlenfeuer oder über der Spirituslampe so stark und so lange, bis es in einfach kohlensaures Natron verwandelt ist. Wenn eine über die Schale gelegte kalte Glasplatte nicht mehr mit einem Thau von Wasser beschlägt, ist die Verwandlung vollständig erfolgt; das trockene Salzpulver wird noch warm in ein gut ausgetrocknetes Glas geschüttet, welches man gut verkorkt. Von diesem trockenen einfach kohlensauren Natron wiegt man, am besten sogleich nach dem Austrocknen, 113 Gran (6,88 Grm.) ab, welche das Aequivalent sind für 100 Gran (6,09 Grm.) Kali *), schüttet dieselben in ein ohngefähr 8—9 Zoll hohes, $2^1/_2$—3 Zoll weites Becherglas, übergiefst sie darin mit etwa 6 Loth (200 Grm.) heifsem Wasser und färbt die entstandene Auflösung durch Zugeben von ein wenig Lackmustinctur **) blau. Hierauf füllt man das Alkalimeter (Fig. 4) bis 0 mit der verdünnten Schwefelsäure und setzt von derselben in kleinen Portionen zu der heifsen Auflösung des kohlensauren Natrons unter Umrühren mit einem Glasstabe genau nur so viel hinzu, dass die Farbe derselben eben hellroth wird und ein mit dem Glasstabe herausgenommener Tropfen das Lackmuspapier schwach roth färbt (s. unten). Nachdem das Alkalimeter auf seinem Fufse genau perpendiculär gestellt ist, liest man an demselben ab, wie viel Grade der Säure verbraucht worden sind. In der verbrauch-

mehren ist, als die Grade kleiner sind. Entsprechen z. B. die Grade einem halben Cubikcentimeter, wie an den französischen Alkalimeterröhren, so darf 1 Thl. Säure nur mit $5^1/_2$ Thl. Wasser verdünnt werden. Aus Unachtsamkeit hatte ich in der ersten Auflage dies hervorzuheben vergessen.

*) Man könnte anstatt 113 Gran kohlensauren Natrons auch 147 Gran kohlensaures Kali nehmen, welche 100 Gran Kali enthalten; aber da das kohlensaure Kali nur selten ganz rein zu haben ist und sich, weil es Feuchtigkeit sehr begierig anzieht, nur schwierig genau wiegen lässt, so ist das kohlensaure Natron weit vorzuziehen.

**) Zur Darstellung der Lackmustinctur übergiefst man 1 Loth Lackmus mit 8 Loth warmem Wasser, lässt unter bisweiligem Umrühren 12 Stunden stehen und giefst dann die klare blaue Flüssigkeit von dem Bodensatze ab. Zur Bereitung von Lackmuspapier wird feines nicht sehr gebläutes Briefpapier zweimal mittelst eines Pinsels oder Federbartes mit dieser Tinctur bestrichen, so dass es eine hellblaue Farbe erhält.

ten Anzahl von Säuregraden ist natürlich so viel Schwefelsäure enthalten, als zur Sättigung von 100 Gran Kali (6,09 Grm.) erfordert wird (104 Gran Schwefelsäurehydrat), denn die angewandten 113 Gran (6,88 Grm.) kohlensaures Natron sind das Aequival. für 100 Gran Kali. Um nun aus dieser Säure die Probesäure zu erhalten, von welcher gerade 100 Grade des Alkalimeters 100 Gran Kali (6,09 Grm.), jeder Grad also 1 Gran (0,609 Grm.) sättigen soll, und welche also bei Benutzung von 100 Gran einer Kali oder kohlensaures Kali enthaltenden Substanz zur Prüfung, Procente an Kali anzeigt, muss man die *verbrauchten Grade dieser Säure mit so viel reinem Wasser verdünnen, dass sie 100 Grade ausmachen.* Hat man z. B. von der Säure 90 Grade zum Neutralisiren der 113 Gran (6,88 Grm.) kohlensauren Natrons nöthig gehabt, so müssen 90 Vol. derselben mit 10 Vol. Wasser vermischt werden, um die Probesäure zu erhalten: man bekommt so 100 Vol. Probesäure, welche genau die zur Neutralisation von 100 Gran (6,09 Grm.) Kali erforderliche Menge Schwefelsäure enthalten. Hätte man bei den obigen Versuchen 87 Alkalimetergrade der Säure verbraucht, so müssten 87 Vol. mit 100 — 87, das ist mit 13 Vol. Wasser, gemischt werden u. s. w. Das Verdünnen der Säure mit Wasser in dem sich aus dem Versuche ergebenden Verhältnisse, zur Umwandlung in die sogenannte Probesäure (die Kaliprobesäure) kann in einem grofsen, ebenfalls in 100 gleiche Theile getheilten Cylinder vorgenommen werden, wie ihn Fig. 6 zeigt, bei welchem jeder Grad 10mal so grofs, als ein Alkalimetergrad, also gleich dem Volumen von 10 Grm. Wasser sein kann, und bei welchem die Grade vom Boden aufwärts, wie bei gewöhnlich graduirten Glasglocken, gezählt werden, so dass sich unten die Zahl 1, oben die Zahl 100 befindet. Man füllt diesen Cylinder bis zu resp. 90 oder 87 Graden mit der verdünnten Schwefelsäure, giefst bis 0 Wasser hinzu, rührt mittelst eines Glasstabes tüchtig um und hebt die so erhaltene Flüssigkeit als »*Kali-Probesäure*« in Flaschen auf. So wird alle vorhandene verdünnte Schwefelsäure durch richtige Verdünnung mit Wasser in Probesäure umgewandelt. Man kann auch die erforderliche Verdünnung, wie leicht einzusehen, bei jedem Versuche in dem Alkalimeter selbst ausführen, wie ich es gewöhnlich thue. Waren von der verdünnten Schwefelsäure, wie ich oben als erstes Beispiel

Fig. 6.



anführte, 90 Grade zur Sättigung der 113 Grane kohlensauren Natrons (= 100 Gran Kali) erforderlich, so wird die nöthige Verdünnung auf der Flasche, welche dieselbe enthält, bemerkt (etwa mit 90 : 10 oder 90 geben 100 Probesäure), und man giebt nun bei jeder vorzunehmenden Prüfung nur 90 Grad von dieser Säure in das Alkalimeter (also bis zum 10ten Grade von oben herab gelesen), setzt bis 0 Wasser hinzu und schüttelt um, indem man die Oeffnung des Alkalimeters mit dem weichen Muskel des Daumens verschliefst. Es ist für diese Verdünnung sehr zweckmäfsig, wenn neben den Zahlen, bei denen die Grade von oben nach unten gezählt werden, auf der andern Seite der Graduirung noch Zahlen befindlich sind, bei denen die Grade von unten nach oben gezählt werden. Man wird indess bei dem Einfüllen der Säure nie einen Fehler begehen können, wenn man vorher die zur Verdünnung erforderlichen Grade des Wassers abliest und bis dahin das Instrument mit der Säure füllt. Muss man z. B. 87 Grade Säure in das Alkalimeter bringen, so bleiben für Wasser 13 Grade, und man hat daher bis zum 13ten Grade das Instrument mit der Säure zu füllen.

Ist die Kaliprobesäure mit erforderlicher Sorgfalt bearbeitet, so müssen zur Neutralisation von 147 Gran (8,95 Grm.) des vollkommenen trocknen reinen kohlensauren Kalis 100 Grade derselben verbraucht werden. Man thut wohl, immer diese Controlle vorzunehmen.

Um nun mit dem Alkalimeter eine Pottasche zu prüfen, füllt man dasselbe bis 0 mit der Probesäure (welche, wie ausführlich erklärt, entweder im Alkalimeter selbst oder vorher gemischt sein kann); hierauf wägt man sich 100 Gran (6,09 Grm.) der Pottasche ab, giebt dieselben in eine Reibschale und zerreibt sie mit einigen Loth kochenden Wassers; löst sie sich vollständig auf, so giefst man den Inhalt der Reibschale in das oben erwähnte 8 bis 9 Zoll hohe Becherglas, spühlt den Mörser mit heifsem Wasser nach und giefst, wenn es nöthig, noch so viel heifses Wasser in das Glas, dass die Menge desselben ohngefähr 4 bis 6 Loth beträgt. Löst sich die Pottasche nicht vollständig auf, so muss man filtriren und das Filter mit heifsem Wasser aussüfsen. Man färbt dann die heifse Lösung im Glase durch Zugeben von etwas Lackmustinctur blau und setzt von der Probesäure aus dem Alkalimeter nach und nach und unter öfterem starken Umrühren mit einem Glasstabe so viel hinzu, bis an die Stelle der blauen und violetten Färbung eine hellrothe Färbung tritt und ein Tropfen der Flüssigkeit auf Lack-

muspapier gestrichen einen, wenn auch schwachen bleibenden rothen Fleck hervorbringt. Nachdem man das Instrument genau lothrecht gestellt hat, liest man die Grade der verbrauchten Probesäure ab, sie entsprechen Procenten an Kali in der Pottasche. Hat man z. B. zur Neutralisation 40 Grade der Probesäure verbraucht, so enthält die Pottasche 40 Procent Kali, natürlich als kohlensaures Kali oder als Aetzkali oder kieselsaures Kali.

Einige Bemerkungen über die Prüfung, für den in chemischen Operationen weniger Geübteren, mögen hier folgen. Man wende zum Auflösen der Pottasche nicht mehr Wasser an als angegeben; man nehme das Wasser möglichst heifs, damit die Kohlensäure schnell entweicht; das Glas, in welchem die Sättigung vorgenommen wird, muss daher von der Beschaffenheit sein, dass es diese hohe Temperatur ertragen kann, und es muss die angegebene Höhe besitzen, damit man gegen das Ueberlaufen der Flüssigkeit völlig geschützt ist. Man braucht mit dem Zusetzen der Probesäure nicht sehr ängstlich zu sein, so lange die Flüssigkeit beim Umrühren schnell wieder blau wird, sobald aber an die Stelle der blauen Farbe eine violette tritt, muss man vorsichtig zugiefsen, und dies um so mehr, je heller die violette Farbe wird. Die hellrothe, gelbrothe Färbung, welche die Flüssigkeit nach der Neutralisation des Kalis bekommt, ist nicht zu verkennen, man kann sie in der letzten Periode der Neutralisation, nach jedem Eingiefsen der Probesäure, beim Umrühren sich immer weiter in der Flüssigkeit von oben nach unten verbreiten sehen, sie reicht für den Geübteren zur Erkennung des Neutralisationspunktes vollkommen aus. Der weniger Geübte kann auch niemals irren, wenn er zu gleicher Zeit das Lackmuspapier zu Rathe zieht. Die Röthung des Papiers muss eine constante sein, das heifst, sie muss nicht in der Luft verschwinden, wie es der Fall ist, wenn sie von der absorbirten Kohlensäure herrührt. Wenn man die Pottaschenlösung stark bläut, wo sie dann natürlich bei der Neutralisation eine tiefrothe Farbe erhält, so kann eine Täuschung dadurch verursacht werden, dass man die rothe Farbe des auf das Lackmuspapier gebrachten Tropfens der Flüssigkeit, für Röthung des Papiers selbst nimmt. Ich will daher bemerken, dass die Röthung des Papiers bleiben muss, nachdem man den aufgebrachten Tropfen mit destillirtem Wasser weggespühlt hat *). Sollte man glauben, dass die Lackmustinctur einen beachtenswerthen Theil der

*) Wird das schwach geröthete Papier in eine ammoniakalische Atmosphäre

Säure für sich in Anspruch nehme, so kann man dieselbe vorher durch Zusatz von etwas Säure violett, ja selbst hellroth, färben.

Die Genauigkeit, welche man bei gehöriger Vorsicht durch das beschriebene alkalimetrische Verfahren erreichen kann, lässt nichts zu wünschen. Die Röthung der Lackmustinctur und des Lackmuspapiers zeigt allerdings schon eine Ueberschreitung des Neutralisationspunktes an, aber der Ueberschuss an Probesäure, durch welchen diese Röthung verursacht wird, beträgt kaum einen halben Grad des Alkalimeters und kommt daher für die technische Prüfung der Pottasche gar nicht in Betracht, denn Pottasche von verschiedenen Stellen aus ein und demselben Fasse genommen, zeigt weit gröfsere Verschiedenheit im Gehalte. Auch wird der Fehler zum Theil dadurch compensirt, dass die Probesäure, weil bei dem Grundversuche ebenfalls der Neutralisationspunkt etwas überschritten wird, ein wenig zu stark resultirt.

Man kann, wie leicht einzusehen, mittelst der Probesäure auf angegebene Weise auch den Gehalt der Kalilauge und der Holzasche an Kali bestimmen. Von der Kalilauge wendet man, wenn sie concentrirt ist, ebenfalls 100 Gran (6,09 Grm.) an, ist sie verdünnt, so nimmt man 200 oder 300 Gran (2mal oder 3mal 6,09 Grm.), von sehr verdünnter selbst bis 1000 Gran (60,9 Grm.), und dividirt die erhaltenen Grade rep. mit 2 oder 3 oder 10. Die Holzasche wird mit kochendem Wasser ausgezogen, man nimmt, weil ihr Gehalt an Kali nicht bedeutend ist, 500 oder 1000 Gran und dividirt die erhaltenen Grade resp. mit 5 oder 10,

Bei der Prüfung von Substanzen, welche nicht kohlensaures Alkali enthalten, sondern reines Alkali, wie z. B. bei der Prüfung der Kalilauge (auch der Natronlage und der Ammoniakflüssigkeit; siehe unten), muss man mit dem Zugeben der Probesäure vorsichtiger zu Werke gehen, weil dabei nicht die violette Färbung vor der hellrothen Färbung zum Vorschein kommt, sondern weil diese letztere sogleich und plötzlich auftritt.

Aus den erhaltenen Kaliprocenten kann man leicht die Procente an kohlensaurem Kali berechnen, wenn man dieselben mit 1,47 (genau mit 1,466) multiplicirt. Z. B. eine Pottasche zeigt einen Kaligehalt von 40 Procent, so enthält sie 40 × 1,47 = 58,8 Procent kohlensaures Kali. Die folgende Tabelle, welche zugleich die den Kaliprocenten entsprechenden Procente an Kalihydrat angiebt, macht diese Rechnung überflüssig.

gebracht, so verschwindet die Röthung augenblicklich. Der Rauch einer Cigarre kann schon störend wirken!

Tabelle, welche die dem Kali entsprechenden Mengen von Kalihydrat und von kohlensaurem Kali angiebt.

Von Gay-Lussac.

Kali.	Kalihydrat.	Kohlensaures Kali.	Kali.	Kalihydrat.	Kohlensaures Kali.
1	1,19	1,47	43	51,20	63,07
2	2,38	2,93	44	52,39	64,54
3	3,58	4,40	45	53,58	66,00
4	4,76	5,87	46	54,77	67,47
5	5,95	7,33	47	55,96	68,94
6	7,14	8 80	48	57,15	70,40
7	8,33	10,27	49	58,34	71,87
8	9,52	11,73	50	59,53	73,34
9	10,72	13,20	51	60,72	74,80
10	11.91	14,67	52	61,91	76,27
11	13,10	16,13	53	63,10	77,74
12	14,29	17,60	54	64,29	79,20
13	15,48	19,07	55	65,48	80,67
14	16,67	20,53	56	66,67	82,14
15	17,86	22,00	57	67,86	83,60
16	19,05	23,47	58	69,05	86,07
17	20,24	24,93	59	70,25	86,54
18	21,43	26,40	60	71,44	88,00
19	22,62	27,87	61	72,63	89,47
20	23,81	29,33	62	73,82	90,94
21	25,00	30,80	63	75,01	92,40
22	26,19	32,27	64	76,20	93,87
23	27,38	33,73	65	77,39	95,34
24	28,57	35,20	66	78,58	96,80
25	29,76	36,67	67	79,77	98,27
26	30,96	38,13	68	80,96	99,74
27	32,15	39,60	69	82,15	—
28	33,34	41,07	70	83,34	—
29	34,53	42,53	71	84,53	—
30	35,72	44,00	72	85,72	—
31	36,91	45,47	73	86,91	—
32	38,10	46,97	74	88,10	—
33	39,29	48,40	75	89,29	—
34	40,48	49,87	76	90,49	—
35	41,67	51,34	77	91,68	—
36	42,86	52,80	78	92,87	—
37	44,05	54,27	79	94,06	—
38	45,24	55,74	80	95,25	—
39	46,43	57,20	81	96,44	—
40	47,62	58,67	82	97,63	—
41	48,81	60,14	83	98,82	—
42	50,00	61,60	84	100,01	—

Die Kali-Probesäure kann nun auch zur Ermittelung des Natrongehaltes der Natronlauge, der gereinigten und der rohen Soda

benutzt werden; da aber 66 Gran Natron (genauer 66,2 Grm.) das Aequivalent sind für 100 Gran Kali, so hat man von diesen Substanzen nicht 100 Gran, sondern nur 66 Gran (4,02 Grm.) zur Prüfung anzuwenden. Die verbrauchten Grade der Kaliprobesäure zeigen dann Procente an Natron an. Anstatt 66 Gran kann man natürlich auch 2, 3, 4, 5 10mal 66 Gran (4,02 Grm.) benutzen, wo dann die verbrauchten Grade der Säure durch 2, 3, 4, 5 10 dividirt werden *).

Auch zur Ermittelung der Concentration einer Ammoniakflüssigkeit lässt sich die Kaliprobesäure sehr zweckmäfsig anwenden. 36,25 Ammoniak sind das Aequivalent für 100 Kali, und man muss deshalb zur Prüfung nicht 100 Gran, sondern nur $36\frac{1}{4}$ Gran (2,21 Grm.) Ammoniakflüssigkeit nehmen, wo dann die verbrauchten Säuregrade ebenfalls Ammoniakprocente anzeigen **). Die officinelle Ammoniakflüssigkeit enthält selten oder nie 10 Procente Ammoniak, man thut daher wohl, 10 $\times$ 36,25, das sind 362 Gran (22,1 Grm.), davon zur Prüfung anzuwenden und die verbrauchten Säuregrade durch 10 zu dividiren. Werden dann z. B. 52 Grade der Kaliprobesäure verbraucht, so enthält die Ammoniakflüssigkeit 5,2 Procent Ammoniak ***).

Für die Natronprobe kann man sich natürlich auch eine besondere Natronprobesäure bereiten. Man vermischt die Schwefelsäure dazu mit nicht mehr als 8 Theilen Wasser und nimmt zur Bestimmung der Concentration dieser Mischung, das heifst zur

*) Wenn man 100 Gran von den natronhaltigen Substanzen mit der Kaliprobesäure prüfte, so müsste man die verbrauchten Säuregrade mit 0,66 (für die Praxis genau genug mit $\frac{2}{3}$) multipliciren, um Natronprocente zu erhalten. Die relativen Atomgewichte des Natrons und Kalis werden hier nämlich durch die Zahlen 66 und 100 ausgedrückt.

**) Wollte man 100 Gran zur Prüfung nehmen, so müssten die verbrauchten Grade der Kaliprobesäure mit 0,362 multiplicirt werden (man könnte mit 4 multipliciren und das Product durch 11 dividiren), um Ammoniakprocente zu erhalten.

***) Wie gut, ja nothwendig es ist, bei Substanzen, welche arm an Kali, Natron nnd Ammoniak sind, Multipla der Zahlen 100, 66 und 36,25 zu nehmen, brauchte wohl kaum besonders hervorgehoben zu werden. Gesetzt, man habe 100 Gran Holzasche geprüft und den Kaligehalt zu 3 Procent gefunden, so macht ein Fehler bei der Neutralisation, von 1 Grad der Probesäure, einen Unterschied von 1 Procent im Kaligehalte der Asche aus; hat man aber 1000 Gran der Asche zur Prüfung angewandt, so wird der Einfluss des begangenen Fehlers zehnmal kleiner; dieser verändert den Kaligehalt der Asche nur um $\frac{1}{10}$ Procent.

Ermittelung der dann noch vorzunehmenden Verdünnung $170\frac{1}{2}$ Gran (10,38 Grm.) kohlensaures Natron, welche 100 Gran Natron enthalten, und verfährt übrigens wie oben ausführlich beschrieben. Bei Anwendung von 100 Gran (6,09 Grm.) natronhaltiger Substanzen zeigt die so erhaltene Natronprobesäure, welche fast genau um die Hälfte stärker als die Kaliprobesäure ist, Procente an Natron an. Wollte man eine kalihaltige Substanz mit dieser Natronprobesäure prüfen, so müsste man, um Procente Kali angegeben zu erhalten, 151,5 Gran derselben zur Prüfung benutzen, oder bei Anwendung von 100 Gran die verbrauchten Säuregrade mit 1,515 multipliciren. Die Zahl, mit der man die Natronprocente multipliciren muss, um sie in Procente von kohlensaurem Natron umzuwandeln, ist 1,705. Eine Tabelle hierüber siehe unten bei Soda.

Zur bequemen Uebersicht mögen die zur Alkalimetrie gehörigen Zahlenangaben noch einmal zusammengestellt werden.

Kaliprobesäure.

1. Die verdünnte Schwefelsäure zur Kaliprobesäure wird für die Eintheilung der Alkalimeterröhre in 100 Cubikcentimeter dargestellt aus 1 Thl. concentrirter Schwefelsäure und 12 Thln. Wasser; für die Eintheilung der Alkalimeterröhre in 100 halbe Cubikcentimeter aus 1 Thl. concentrirter Säure und $5\frac{1}{2}$ Thl. Wasser. Man bereitet sich sehr grofse Quantitäten dieser Mischung.

2. Zur Bestimmung der Sättigungscapacität dieser Säure werden angewandt 113 Gran (6,88 Grm.) kohlensaures Natron, welches man durch starkes Erhitzen des doppeltkohlensauren Natrons erhält, sie sind das Aequivalent für 100 Gran (6,09 Grm.) Kali.

3. Zur Kaliprobe werden angewandt 100 Gran (6,09 Grm.) Substanz (Pottasche) oder ein Multiplum davon [z. B. Kalilauge 500 Gran (30,45 Grm.), Holzasche 1000 Gran (60,9 Grm.)], in welchem Falle man die verbrauchten Grade der Probesäure durch den Multiplicator, in dem angegebenen Beispiele, also durch 5 und 10 zu dividiren hat.

4. Der Multiplicator, um die Kaliprocente in Procente von kohlensaurem Kali umzuändern, ist 1,47. (Siehe Tabelle Seite 85).

5. Zur Natronprobe mittelst der Kaliprobesäure werden 66 Gran (4,02 Grm.) Substanz (kohlensaures Natron.

Natronlauge, Soda) oder ein Multiplum von dieser Zahl angewandt (siehe 3. und Anmerkung***) auf Seite 86), oder man multiplicirt bei Anwendung von 100 Gran (6,09 Grm.) Substanz die verbrauchten Säuregrade mit 0,66, um die Natronprocente zu erhalten.

6. Der Multiplicator, um die Natronprocente in Procente von kohlensaurem Natron umzuwandeln, ist 1,705. (Tabelle siehe unten bei Soda.)

7. Zur Ammoniakprobe, mittelst der Kaliprobesäure, werden $36\frac{1}{4}$ Gran ammoniakhaltige Substanz (Ammoniakflüssigkeit, kohlensaures Ammoniak) oder ein Multiplum von dieser Zahl verwandt (siehe 3, und Anmerkung ***) auf Seite 86), oder man multiplicirt, bei Anwendung von 100 Gran (6,09 Grm.), die verbrauchten Säuregrade mit $\frac{4}{11}$, um Ammoniakprocente zu erhalten.

Natronprobesäure.

1. Die verdünnte Schwefelsäure zur Natronprobesäure wird für die Eintheilung der Alkalimeterröhre in 100 Cubikcentimeter aus 1 Thl. concentrirter Schwefelsäure und 8 Thln. Wasser gemischt; für die Eintheilung in 100 halbe Cubikcentimeter aus 1 Thl. Säure und $3\frac{1}{2}$ Thl. Wasser.

2. Zur Ermittelung der Sättigungscapacität dieser Säure werden $170\frac{1}{2}$ Gran (10,38 Grm.) kohlensaures Natron verwandt, welche 100 Gran Natron enthalten.

3. Zur Natronprobe, mittelst der Natronprobesäure, werden 100 Gran (6,09 Grm.) Substanz (Natronlauge, Soda etc.) genommen, oder ein Multiplum von dieser Zahl (siehe Kaliprobesäure 3).

4. Zur Kaliprobe, mittelst der Natronprobesäure, werden angewandt 151,5 Gran Substanz (Pottasche, Kalilauge, Holzasche), oder ein Multiplum von dieser Zahl, oder man multiplicirt bei Anwendung von 100 Gran Substanz die verbrauchten Grade der Natronprobesäure mit 1,515, um Kaliprocente zu erhalten.

Descroizilles war es, welcher zuerst die Maafsröhre in die alkalimetrischen Versuche einführte, das heifst, welcher zuerst vorschlug, die zur Sättigung der Pottasche erforderliche Menge von Schwefelsäure dem Maafse nach zu bestimmen. Die Grade seiner Alkalimeterröhre entsprachen dem Volumen von $\frac{1}{2}$ Cubikcentimeter; die Probesäure, deren er sich bediente, wurde durch

Vermischen von 1 Thl. der concentrirtesten Säure, des Schwefelsäurehydrats (1,845 specif. Gew.), mit 10 Thln. Wasser erhalten, zur Prüfung nahm er 5 Grm. Pottasche Da aber 100 Grade seiner Probesäure nicht genau 5 Grm. Kali neutralisiren, so zeigten die zur Neutralisation der Pottasche verbrauchten Grade der Säure nicht Procente an Kali an; man erfuhr nur den relativen Werth der geprüften Pottaschesorten, nicht den absoluten Werth.

Gay-Lussac änderte das Verfahren dahin ab, dass durch dasselbe Procente an Kali angegeben wurden, indem er Probesäure benutzte, von der 100 Grade der fraglichen Alkalimeterröhre 5 Grm. Schwefelsäurehydrat enthielten, und indem er nicht 5 Grm., sondern nur 4,807 Grm. Pottasche nahm, eine Quantität, die gleich ist der Quantität Kali, welche von 5 Grm. Schwefelsäurehydrat neutralisirt wird. Die Probesäure von angegebenem Gehalte wurde durch Vermischen von 100 Grm. destillirter Schwefelsäure, von 1,8427 specif. Gew. bei 15° C., mit 962,09 Grm. Wasser dargestellt. Prechtl, Schubarth und Andere erreichten denselben Zweck dadurch, dass sie 100 Gran Pottasche zur Prüfung anwandten und 104 Gran Schwefelsäurehydrat (für die Natronprobe 157 Gran) in die Alkalimeterröhre brachten, die sie darin mit Wasser bis zu 100 Graden der Maafsröhre verdünnten. 104 Gran Schwefelsäurehydrat neutralisiren nämlich genau 100 Gran Kali; 157 Gran Schwefelsäurehydrat neutralisiren 100 Gran Natron. Die Grade der Maafsröhre konnten dann irgend einem beliebigen Volumen entsprechen, nur mussten sie natürlich gleichgrofs sein.

Es ist hier die Frage zu beantworten, ob das Verfahren von Gay-Lussac, Prechtl u. s. w., die Probesäure durch Vermischen von Schwefelsäurehydrat und Wasser in einem bestimmten Verhältnisse oder durch Eingiefsen einer bestimmten Menge von Schwefelsäurehydrat in die Maafsröhre und Verdünnung mit Wasser bis zu 100 Volumina, nicht den Vorzug verdiene vor dem oben angegebenen Verfahren, die Sättigungscapacität der Säure durch einen vorläufigen Versuch zu ermitteln und nach diesem die Verdünnung auszuführen? Diese Frage würde bejaht werden müssen, wenn eine Schwefelsäure in den Handel käme, die zuverlässig das Hydrat: HO, SO_3 darstellte oder selbst, wenn dies Hydrat mit Leichtigkeit erhalten werden könnte. Dem ist aber nicht so und ich muss deshalb die Frage entschieden verneinen. Da die sogenannte englische Schwefelsäure des Handels fast durchweg ein specifisches Gewicht besitzt, das zwischen 1,82 und

1,83 liegt, also im Mittel das specifische Gewicht von 1,825, bei welchem sie 92,5 Proc. des Hydrats: HO, SO_3 enthält, so dürfte ein mindestens eben so genaues Resultat wie nach dem Verfahren von Prechtl u. s. w. erhalten werden, wenn man 112 Gran dieser Säure, die das Aequivalent sind für 104 Gran Hydrat, zur Kaliprüfung, oder 170 Gran derselben, welche das Aequivalent sind für 157 Gran Hydrat, zur Natronprüfung anwendete.

Wittstein hat den guten Gedanken gehabt, zur Darstellung der Probesäure anstatt der Schwefelsäure eine andere Säure zu benutzen, die von constanter Beschaffenheit in den Handel kommt, nämlich die Weinsäure: 159 Gran (9,68 Grm.) der krystallisirten Weinsäure neutralisiren 100 Gran (6,09 Grm.) Kali. Giebt man daher 159 Gran Weinsäure in die (Fig. 4 abgebildete) Alkalimeterröhre, füllt man diese dann bis 0 mit (lauwarmem) Wasser und bewerkstelligt man die Auflösung der Säure durch Umschütteln, so hat man 100 Grade einer Probesäure, von der jeder zur Sättigung von 100 Gran Pottasche verbrauchte Grad 1 Proc. Kali anzeigt. Die Sättigung wird genau so bewerkstelligt, wie es oben Seite 82 ausführlich besprochen worden. Zu bemerken ist nur, dass die Weinsäure, wie jede organische Säure, die Lackmusfarbe nicht so hellroth färbt als es die Schwefelsäure thut und dass daher der Neutralisationspunkt etwas schwieriger zu treffen ist. Die Weinsäure muss, wie sich von selbst versteht, farblose Krystalle darstellen und nicht feucht sein.

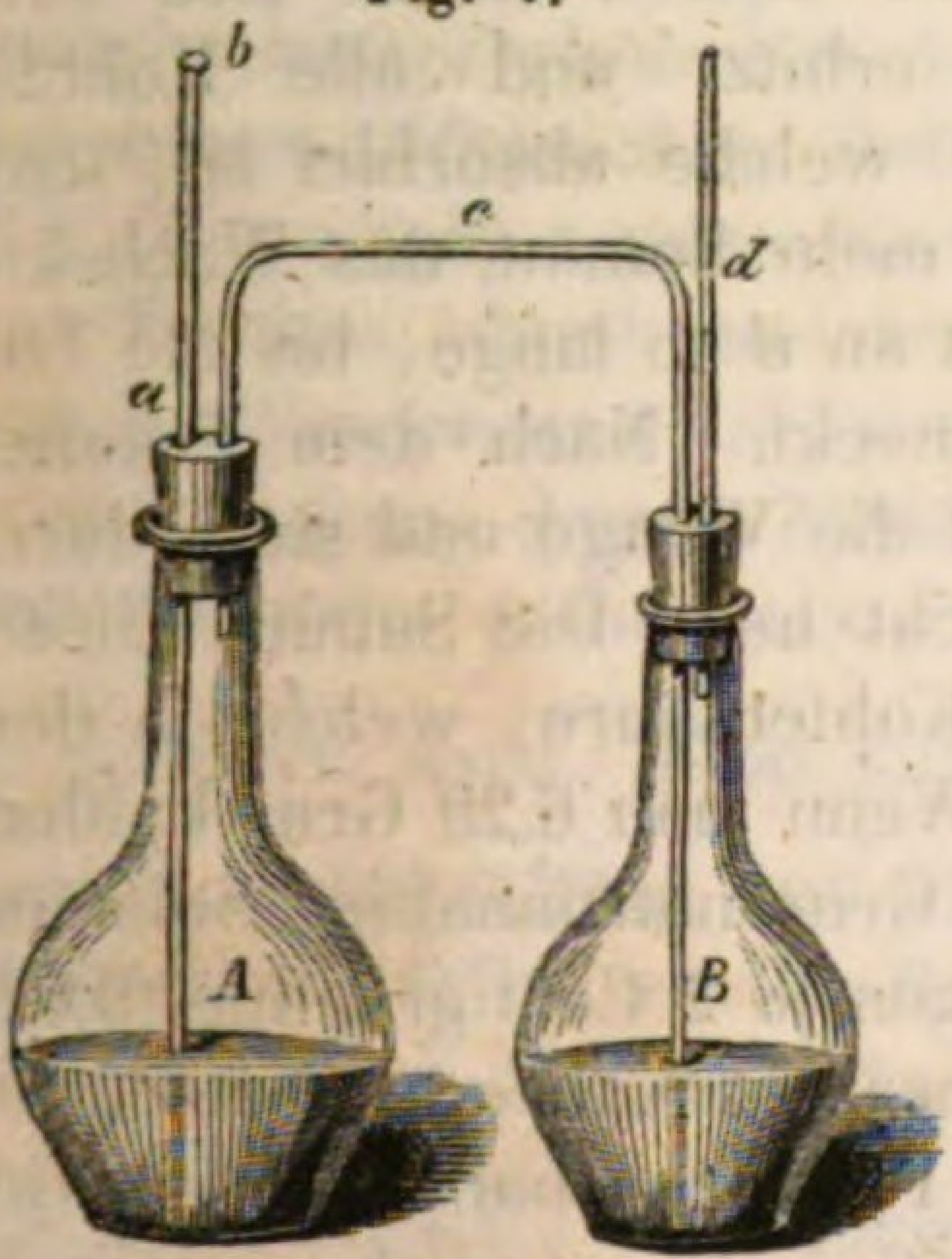
Nach eigenen Versuchen kann ich sagen, dass man mit dieser Säure sehr genaue Resultate erhält, wenn man von den verbrauchten Graden der Probesäure einen Grad in Abrechnung bringt. Ein Grad der Säure muss nämlich durchschnittlich in Ueberschuss zugesetzt werden, damit die Röthung des Lackmuspapiers deutlich sichtbar werde. Sobald dieser Ueberschuss vorhanden, beginnt die Flüssigkeit sich zu trüben in Folge der Ausscheidung von Weinstein. Zur Natronprobe mittelst Weinsäure sind 240 Gran (14,61 Grm.) dieser Säure zu nehmen, welche 100 Gran (6,09 Grm.) Natron neutralisiren.

Ganz abweichend von den vorstehend beschriebenen alkalimetrischen Methoden, bei denen allen die Menge des Alkalis aus der zur Neutralisation erforderlichen Menge einer Säure erkannt wird, ist die Methode von Fresenius und Will. Bei dieser werden nämlich die zu prüfende Pottasche oder Soda in einem gewogenen Apparate mit Schwefelsäure zusammengebracht und

aus der Gewichtsmenge der dabei entweichenden Kohlensäure — dem Gewichtsverluste des Apparates — wird die Menge des kohlensauren Alkalis berechnet. Unerlässlich für die Richtigkeit des Resultats ist es daher, dass alles Alkali, welches den genannten Handelsartikeln Werth verleiht, als neutrales kohlensaures Alkali vorkommt, ist das nicht der Fall, das heifst, findet sich zugleich ätzendes Alkali, so muss dies vorher auf geeignete Weise in kohlensaures verwandelt werden. Es ist möglich, dass dies alkalimetrische Verfahren, welchem augenblicklich noch das Erforderniss einer genauen gröfsern Wage den Eingang erschwert, mit der Zeit alle übrigen alkalimetrischen Methoden bei der Prüfung der Pottasche und vorzüglich der Soda verdrängen wird. Zur Prüfung der Aetzlauge ist es, wie leicht einzusehen, nicht gut anwendbar, zur Prüfung der Ammoniakflüssigkeit gar nicht anwendbar.

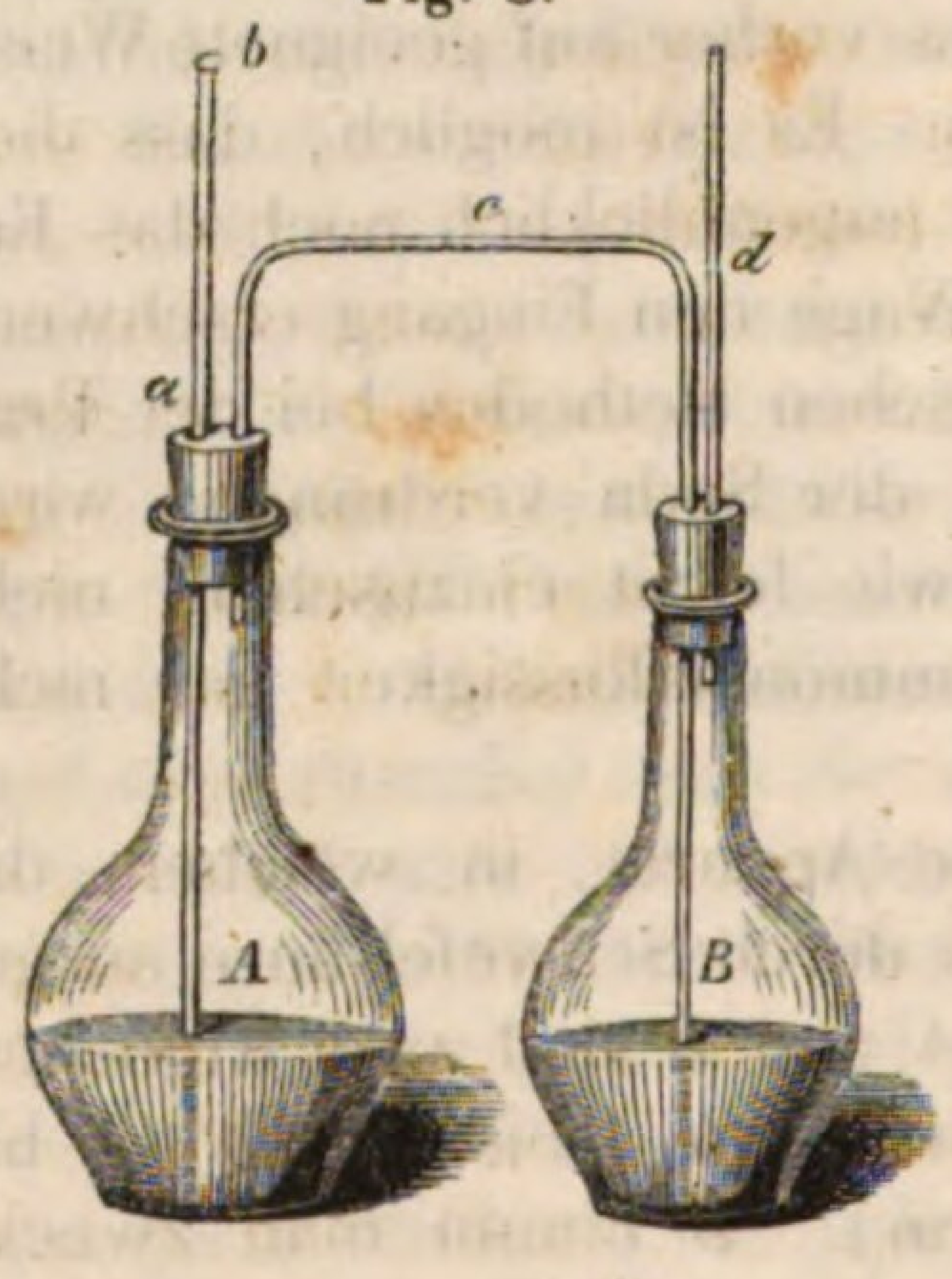
Der sinnreich construirte kleine Apparat, in welchem die Zersetzung des kohlensauren Alkalis durch Schwefelsäure ausgeführt wird, ist Fig. 7 abgebildet. *A* und *B* sind zwei Kölbchen. *A* fasst etwa 4 bis 5 Loth (60 bis 75 Grm.). *B* nimmt man zweckmäfsig etwas kleiner, von 3 bis 4 Loth (45 bis 60 Grm.) Inhalt. Die Kölbchen werden mit weichen fehlerfreien Korkstopfen verschlossen, durch welche luftdicht die Glasröhren *a*, *c*, *d* hindurch gehen. Die Röhre *a* ist an dem Ende *b* während des Versuchs mit einem Wachskügelchen dicht verschlossen. Das Kölbchen *B* wird mit concentrirter Schwefelsäure fast zur Hälfte angefüllt; in das Kölbchen *B* giebt man die abgewogene Substanz (Pottasche oder Soda), füllt dasselbe zu $\frac{1}{3}$ mit Wasser, drückt dann die Körke mit der Glasröhre fest ein und bringt dann den Apparat auf einer Waage, welche mindestens noch für 1 Centigrammen ($\frac{1}{6}$ Grm.) empfindlich sein muss, genau in das Gleichgewicht. Man saugt nunmehr mittelst eines kleinen Saugröhrchens oder eines durchbohrten Korkes aus *d* ein Paar Blasen Luft aus. Hierdurch wird in *A* die Luft verdünnt und die Schwefelsäure in *B* steigt in der Röhre *c* auf. Man beobachtet, ob ihr

Fig. 7.



Höhestand sich längere Zeit gleich bleibt, und verschafft sich dadurch die Ueberzeugung, dass der Apparat luftdicht schliefst. Man saugt dann etwas mehr Luft aus *d* und veranlasst hierdurch, dass ein Theil der Schwefelsäure nach *A* herüberfliefst. Das daselbst befindliche kohlensaure Alkali wird durch dieselbe zersetzt, und die entbundene Kohlensäure entweicht, beim Durchstreichen durch die concentrirte Schwefelsäure in *B* vollkommen getrocknet, aus *d*. Wenn die Entwickelung nachlässt, veranlasst man durch Aussaugen von Luft aus *d* ein erneuertes Hinüberfliefsen der Säure und fährt so fort, bis alles Kohlensäure-Salz zersetzt ist. Man lässt jetzt durch stärkeres Aussaugen eine gröfsere Menge Schwefelsäure nach *A* hinüberfliefsen, so dass dessen Inhalt sich sehr stark erhitzt und alle Kohlensäure, welche absorbirt ist, entweicht, lüpft, wenn keine Gasblase mehr kommt, das Wachskügelchen auf *a* ein wenig und saugt an *d* so lange, bis die Luft nicht mehr nach Kohlensäure schmeckt. Nach dem Erkalten bringt man den Apparat wieder auf die Waage und stellt durch aufgelegte Gewichte das Gleichgewicht her. Die Summe dieser Gewichte ist gleich der Menge der Kohlensäure, welche in dem kohlensauren Alkali enthalten war. Wenn man 6,29 Grm. kalihaltige Substanz (Pottasche) oder 4,84 Grm. natronhaltige Substanz (Soda) zum Versuche nimmt, so zeigen je 2 Centigramme (0,020 Grm.) Gewichtsverlust 1 Proc. kohlensaures Kali oder Natron an. Gesetzt also, bei der Prüfung einer Pottasche habe sich ein Gewichtsverlust von 1,60 Grm. (160 Centigramme) ergeben, so enthält diese Pottasche $\frac{160}{2} = 80$ Proc. kohlensaures Kali.

Fig. 8.



Die Pottasche des Handels ist, wie leicht zu ermessen, niemals absolut trocken, sondern enthält bis zu 10 Proc. Wasser, und eben so kommt die Soda mit sehr verschiedenem Wassergehalt in den Handel. Auf diesen Wassergehalt ist bei der alkalimetrischen Prüfung dieser Substanzen nicht Rücksicht genommen worden, weil es meistens nur darauf ankommt, zu wissen, wie

viel nutzbares Alkali sich darin findet und es gleichgültig ist, ob der Gehalt an nutzbarem Alkali durch fremde Salze oder durch Wasser vermindert wird. Fresenius und Will verwenden zur Prüfung die getrockneten Substanzen (Pottasche, Soda) und bestimmen deshalb vorher durch einen besondern Versuch den Wassergehalt. Man wägt dazu 10 Grm. (100 Decigrm.) der schnell zerriebenen Pottasche oder Soda ab, in einem kleinen Schälchen von Eisenblech, welches etwa 2 Zoll Durchmesser hat und mit einem etwas lose schliefsenden Deckel versehen ist, oder in einem Porzellantiegel, und erhitzt andauernd gelinde, bis alles Wasser ausgetrieben ist, also bis eine aufgelegte kalte Glasplatte nicht mehr beschlägt. Der Gewichtsverlust, in Decigrammen ausgedrückt, zeigt den Wassergehalt an. Angenommen, 10 Gran (100 Decigrm.) Pottasche hätten durch Erhitzen 9 Decigrm. (0,9 Grm.) verloren, so betrüge der Wassergehalt 9 Proc. *). Dividirt man mit dem Gewichte des Rückstandes, in dem Beispiele 91 (100 — 9), in 10000, so erhält man die Gewichtsmenge der untersuchten Pottasche, welche 100 Gewichtstheilen vollkommen trockner Pottasche entspricht. Es ergiebt sich nämlich der Ansatz: 91 trockne Pottasche entsprechen 100 der untersuchten Pottasche, wie viel entsprechen 100 trockner Pottasche? 91 : 100 = 100 : x : x = 109,8. Diese Zahl machen Fresenius und Will zu dem Nenner eines Bruches, durch welchen sie den Gehalt der Pottasche und Soda an Wasser und kohlensaurem Alkali und den anderen Salzen ausdrücken, dessen Zähler nämlich von dem in der getrockneten Substanz gefundenen Procentgehalte an kohlensaurem Alkali gegeben wird. Eine käufliche Pottasche von $\frac{80}{109,8}$ enthält hiernach in 109,8 Pfdn. 100 Pfde. vollkommen trockne Pottasche, und diese 100 Pfde. trockne Pottasche bestehen aus 80 Pfdn. kohlensaurem Alkali und 20 Pfdn. anderer Salze. Eine Pottasche von $\frac{80}{104}$ hat hiernach, vollkommen getrocknet, denselben Gehalt an kohlensaurem Alkali, wie die vorhergehende; sie enthält aber auf 100 Pfd. nur 4 Pfde. Wasser und 104 Pfde. derselben haben daher denselben Werth wie 109,8 Pfde. der vorigen.

*) Das starke Austrocknen der Pottasche für die alkalimetrische Prüfung nach Fresenius und Will ist auch nothwendig, um das zweifach kohlensaure Kali, welches die Pottasche enthalten kann, in einfach kohlensaures zu verwandeln.

Bei der Bestimmung des Alkaligehaltes einer Pottasche oder Soda durch Neutralisation mit einer Säure übt es keinen Einfluss auf das Resultat aus, wenn auch ein Theil des Alkalis als ätzendes Alkali, das ist kohlensäurefrei, darin vorkommt, aber bei der Prüfung nach Fresenius und Will wird natürlich nur die Menge des Alkalis ermittelt, welche an Kohlensäure gebunden ist.

Wenn daher eine Pottasche (oder Soda), welche ätzendes Alkali enthält*), nach der Methode von Fresenius und Will auf den Alkaligehalt geprüft werden soll, so muss zuvor das ätzende Alkali in neutrales kohlensaures Alkali verwandelt werden. Man zerreibt für diesen Zweck die abgewogenen 6,29 Gran der getrockneten Pottasche (siehe oben) in einer kleinen Reibschale mit 3 bis 4 Thln. reinen Quarzsandes, mengt ¼ bis ⅓ von der Menge der Pottasche gepulverten kohlensauren Ammoniaks hinzu, bringt das Pulver in ein Schälchen, spühlt die Reibschale, im Falle etwas darin hängen geblieben, mit Sand nach, tröpfelt so viel Wasser auf die Masse, als sie einsaugen kann, lässt eine kleine Weile stehen und erhitzt alsdann gelinde, bis alles Wasser ausgetrieben ist. Nach dem Erkalten bringt man die Masse, welche sich mit Hülfe eines Messers leicht aus dem Schälchen nehmen lässt, in den Kolben *A* (Fig. 7), spühlt das Schälchen mit etwas Wasser nach und verfährt nun, wie oben Seite 91 angegeben. Durch das Eintrocknen mit einer Lösung von kohlensaurem Ammoniak wird das Aetzkali der Pottasche vollständig in kohlensaures Kali verwandelt. Der Zusatz von Sand verhindert das Verspritzen und bewirkt, dass sich die trockene Masse leicht von dem Schälchen ablöst. Der Sand muss natürlich völlig frei sein von kohlensauren Erden **).

*) Das Vorhandensein des Aetzkalis in der Pottasche wird leicht auf folgende Weise erkannt. Man übergiefst 1 Thl. der Pottasche und 3 Thle. Chlorbarium mit kochendem Wasser, rührt tüchtig um und filtrirt. Bräunt die abgelaufene Flüssigkeit Curcumapier, so enthält die Pottasche Aetzkali.

**) Dem betreffenden Publikum empfehle ich: Fresenius und Will, Neue Verfahrungsweisen zur Prüfung der Pottasche und Soda, der Aschen, der Säuren, insbesondere des Essigs, sowie des Braunsteins auf ihren wahren Gehalt und Handelswerth. Heidelberg. C. F. Winter. 1843. — Nach dem Erscheinen der ersten Auflage von: Liebig, die Chemie in ihrer Anwendung auf Agricultur und Physiologie, worin zuerst die Ansicht ausgesprochen wurde, dass die verschiedenen Pflanzenspecies eine constante Menge von Basen zur Sättigung der organischen Säure dem Boden entnehmen, dachte ich sogleich daran, dass die Asche jeder Pflan-

Wenn man eine ätzkalihaltige Pottasche erst ohne Weiteres und dann nach Behandlung mit kohlensaurem Ammoniak nach der Methode von Fresenius und Will prüft, so lässt sich natürlich aus der Differenz der Kohlensäuremenge der Gehalt an Aetzkali ermitteln. Man erfährt denselben leicht dadurch, dass man die Differenz der aus den beiden Kohlensäurebestimmungen sich ergebenden Procente kohlensauren Kalis mit 0,682 multiplicirt.

Allen alkalimetrischen Methoden kann der Vorwurf gemacht werden, dass sie, im Falle die Pottasche Natron enthält, was wohl stets der Fall, dies Natron für Kali in Rechnung bringen. Da aber in den allermeisten Fällen, für welche die alkalimetrische Prüfung der Pottasche ausgeführt wird, das Kali durch das Natron vertreten werden kann, und da in dem Verhältnisse, als das Aequivalent des Natrons kleiner ist als das des Kalis, für das Natron ein entsprechender gröfserer Gehalt an Kali gefunden wird, so kann von einem Vorwurfe in dieser Beziehung kaum die Rede sein.

Ueber die Prüfung der Soda im Speciellen siehe kohlensaures Natron.

Zweifach kohlensaures Kali. *Kali bicarbonicum.* — Formel: $KaO, CO_2 + H_1O, CO_2$. — Atomgewicht oder Aequivalent 1251,5 oder 100,12. — In 100: Kali 47,00, Kohlensäure 93,94, Wasser 9,00

Wenn man das einfach kohlensaure Kali auf flachen Gefäfsen längere Zeit an Orten stehen lässt, wo sich viel Kohlensäure befindet, z. B. auf dem Fufsboden der Gährungslocale, über Gährbottichen oder da, wo Kohlensäuregas der Erde entströmt (in Dunsthöhlen, über Säuerlingen), so verwandelt es sich durch Aufnahme von Kohlensäure und Wasser in zweifach kohlensaures Salz, das man durch Auflösen in wenig Wasser von 50° R. beim Erkalten krystallisirt erhält.

Schneller gewinnt man dasselbe dadurch, dass man in eine concentrirte Auflösung von einfach kohlensaurem Kali (1 Salz, 1

zenspecies eine und dieselbe Menge von Kohlensäure bei der Zersetzung mit Säuren liefern müsse, im Falle alle diese Basen als kohlensaure Basen in der Asche vorkämen oder doch durch Behandeln der Asche mit kohlensaurem Ammoniak in solche verwandelt werden könnten. Aber zahlreiche mit gebrannter Magnesia angestellte Versuche zeigten mir die Unmöglichkeit, diese Base durch Benetzen mit einer Lösung von kohlensaurem Ammoniak und Abdampfen in neutrales Salz überzuführen.

Wasser) Kohlensäuregas leitet; das Gasleitungsrohr muss weit sein, da sich schon während des Einströmens des Gases das gebildete zweifach kohlensaure Salz ausscheidet. In Folge der Bewegung der Flüssigkeit durch die Gasblasen entstehen unter diesen Umständen nur kleine Krystalle. Man kann auch die Lösung des neutralen Salzes in Räume stellen, welche mit Kohlensäuregas erfüllt sind, oder dieselbe in einen geräumigen Ballon geben und Kohlensäuregas auf die Oberfläche derselben leiten, wo dann gröfsere Krystalle sich bilden.

Nach Wöhler leitet man zu verkohltem Weinstein, welcher ein Gemenge von einfach kohlensaurem Kali und Kohle ist, nachdem man denselben gröblich pulverisirt und etwas angefeuchtet hat, Kohlensäuregas so lange, bis die in Folge der raschen Absorption durch die poröse Masse erfolgende starke Erwärmung aufhört, übergiefst dann die Masse auf einem Trichter mit der Hälfte ihres Gewichtes Wasser von 50° R., wo dann aus der ablaufenden Flüssigkeit das Salz krystallisirt. Die Mutterlauge giebt beim Verdunsten noch Krystalle. — Liebig empfiehlt, um eine ähnliche kohlenhaltige Masse zu erhalten, einen, mit wenig kaltem Wasser bereiteten, Auszug von 4 Thln. Pottasche mit 1 Thl. Kartoffelstärkemehl gemengt zur Trockne einzudampfen, den Rückstand zu glühen und dann wie oben zu verfahren.

Die Kohlensäure zur Darstellung des Präparats entwickelt man leicht aus Kreide oder Marmor und verdünnter Salzsäure oder Schwefelsäure. Man giebt die Kreide in eine geräumige Gasentwicklungsflasche, übergiefst sie mit etwas Wasser, so dass das Trichterrohr abgesperrt wird, und giefst nun durch dies nach und nach die Säure hinzu. Das entweichende Gass muss durch eine Waschflasche, welche Wasser enthält, geleitet werden (II. 1. S. 160.). Auch durch den Gährungsprocess kann die Kohlensäure erhalten werden. Man löst Rohzucker in lauwarmem Wasser und giebt die Auflösung, nebst etwas Hefe, in eine geräumige Flasche, welche mit einem Gasleitungsrohre versehen ist. 1 Pfund Zuker liefert ½ Pfund Kohlensäure.

Wenn man 12 Unzen kohlensaures Kali in 16 Unzen Wasser löst, zu der Lösung 6 Unzen gewöhnliches kohlensaures Ammoniak giebt, und dieselbe gelinde erwärmt, so entweicht Ammoniak und zweifach kohlensaures Kali krystallisirt nach dem Filtriren beim Erkalten und Verdunsten aus (Duflos, Liebig).

Das zweifach kohlensaure Kali krystallisirt in geraden rhombischen Säulen, welche gewöhnlich an der Spitze zweiflächig zu-

geschärft sind, und welche in höherer Temperatur zugleich mit dem Wasser 1 Aeq. Kohlensäure entlassen, so dass neutrales Salz zurückbleibt. Es ist luftbeständig und hat einen milden, nur wenig alkalischen Geschmack. Es löst sich in ohngefähr 4 Thln. Wasser von 10° C., 3 Thln. Wasser von 15° C. und 2 Thln. Wasser von 76° C. Wird die Lösung über diese Temperatur erhitzt, so entweicht Kohlensäuregas, und nach lange fortgesetztem Kochen, unter Ersetzung des verdampfenden Wassers, bleibt fast nur neutrales Salz darin zurück. Auch unter der Glocke der Luftpumpe und beim Verdampfen unter einer Glocke neben Schwefelsäure giebt die Lösung Kohlensäure aus. (Siehe unten.)

Die kalt bereitete Auflösung des zweifach kohlensauren Kalis darf nicht stark alkalisch reagiren, die Auflösungen von Magnesiasalzen nicht fällen, und sie muss in einer Quecksilbersublimatauflösung einen weifsen, keinen ziegelrothen, Niederschlag hervorbringen (neutrales Salz). Die Prüfung auf fremde Salze ist wie bei dem neutralen kohlensauren Kali (Seite 78).

Wenn man gleiche Aequivalente neutrales und zweifach kohlensaures Kali in Wasser von 60° C. auflöst, so schiefsen beim Erkalten der Lösung Krystalle an, welche anderthalb kohlensaures Kali sind. Eine Lösung von zweifach kohlensaurem Kali, welche einige Zeit gekocht worden, liefert beim Erkalten ebenfalls Krystalle, von denen man glaubte, dass sie anderthalb kohlensaures Kali seien, deren Verschiedenheit aber, wenigstens was die Löslichkeit betrifft, von Poggiale nachgewiesen ist, und H. Rose's Versuche haben gezeigt, dass beim Erhitzen der Lösung des zweifach kohlensauren Kalis keine bestimmte Menge von Kohlensäure entweicht.

Schwefelsaures Kali. *Kali sulphuricum.* Aeltere Namen: *Tartarus vitriolatus*, *Arcanum duplicatum.* — Formel: $KaO\ SO_3$. — Atomgewicht und Aequivalent: 1089 oder 87,12. In 100: Kali 54,08, Schwefelsäure 45,92. — Das Salz wird durch Neutralisation von Kali oder kohlensaurem Kali mit Schwefelsäure nicht mehr bereitet, da es in hinreichender Menge als Nebenproduct bei vielen chemischen Processen erhalten wird. Der Rückstand von der Behandlung der Pottasche mit kaltem Wasser giebt, in wenig kochendem Wasser gelöst, beim Erkalten Krystalle von schwefelsaurem Kali. Bei der Bereitung der Salpetersäure aus Salpeter und Schwefelsäure, bei der Bereitung der Essigsäure aus essigsaurem Kali und Schwefelsäure, bei der Fabrication der englischen

BIBLIOTHECA REGIA MONACENSIS

Schwefelsäure erhält man als Nebenproduct saures schwefelsaures Kali, das durch Neutralisation mit Pottasche in neutrales Salz verwandelt wird. Bei der Fällung der kohlensauren Magnesia durch kohlensaures Kali aus Bittersalz, und des kohlensauren Zinkoxyds durch kohlensaures Kali aus Zinkvitriol wird es ebenfalls, im letzteren Falle fast immer zinkhaltig, gewonnen. Das gewöhnliche Salz des Handels kann durch Umkrystallisiren gereinigt werden.

Das schwefelsaure Kali krystallisirt leicht in farblosen harten wasserfreien und luftbeständigen doppeltsechsseitigen Pyramiden oder schiefen vierseitigen Säulen, welche beim Erhitzen decrepitiren, in starker Rothglühhitze schmelzen und ein specif. Gewicht von 2,66 besitzen. Es hat einen salzig bitterlichen Geschmack und gehört zu den schwerlöslichsten Kalisalzen, indem 100 Thle. Wasser bei 0^{0} C. 8,36 Thle., bei 12^{0} 10 Thle., bei 100^{0} 26 Thle. desselben auflösen. In Weingeist ist es unlöslich; auch nach Liebig in einer Kalilauge von 1,32 specif. Gewicht. Die meisten stärkeren Säuren entziehen ihm die Hälfte Kali und verwandeln es in zweifach schwefelsaures Kali.

Die wässerige Lösung muss neutral sein (saure Reaction kann von saurem schwefelsauren Kali oder von Zinkvitriol herrühren); sie darf nicht gefällt werden durch kohlensaure Alkalien in der Wärme (Talkerde, Thonerde), nicht durch Schwefelwasserstoff, Schwefelwasserstoffammoniak und Blutlaugensalz (Metalle, wie Eisen, Kupfer, Zink).

Zweifach schwefelsaures Kali. — a) Wasserhaltiges. Gewöhnliches zweifach schwefelsaures Kali — Formel: HO, SO_3 + KaO, SO_3. — Atomgewicht und Aequivalent: 1701,5 oder 136,12. — In 100: Kali 34,61, Schwefelsäure 58,77, Wasser 6,62. — Man erhält das Salz durch Auflösen von 1 Aequivalent neutralem schwefelsauren Kali in 1 Aequivalent Schwefelsäure, welche mit etwas Wasser verdünnt worden ist, und Abdampfen. — Bei der Darstellung der Salpetersäure aus Salpeter mittelst 2 Aeq. Schwefelsäure bleibt dasselbe in der Retorte zurück. (II, 1. 122.)

Es stellt gewöhnlich eine weifse krystallinische Masse dar, schmilzt schon bei 197^{0} C. und löst sich in Wasser sehr leicht. Aus der verdünnten Lösung scheidet sich neutrales schwefelsaures Kali ab; aus einer concentrirten Lösung erhält man rhomboëdrische Krystalle, deren Form mit der einen Krystallform des Schwefels identisch ist. Das Salz ist aber dimorph und krystallisirt beim Erstarren nach dem Schmelzen in grofsen Krystallen, welche die Gestalt des Feldspaths haben (Mitscherlich). In hoher Tem-

peratur entlässt es 1 Aequivalent Schwefelsäure, zum Theil zerlegt in Sauerstoff und Schwefel, und dies eine Aequivalent Schwefelsäure wirkt auf Metalle und Basen oft wie freie Schwefelsäure. Alkohol zerlegt das Salz, es löst sich Schwefelsäure, und neutrales schwefelsaures Kali bleibt ungelöst. Das specif. Gewicht ist 2,163. — b. Wasserfreies zweifach schwefelsaures Kali. — Formel: KaO, 2 SO_3. — Atomgewicht und Aequivalent: 15,89 oder 127,12. — In 100: Kali 37,06, Schwefelsäure 62,94. — Es scheint, nach Jacquelain's Versuchen, dies Salz sich immer zu bilden, wenn man neutrales schwefelsaures Kali und nicht weniger als $1\frac{1}{2}$ Aequivalent Schwefelsäure zusammen in Wasser auflöst und die Auflösung verdampft. Es krystallisirt in prismatischen Nadeln von 2,277 specif. Gewicht, welche bei 210° C. schmelzen. Lässt man diese Krystalle in der Mutterlauge liegen, so verschwinden sie allmälig und es entstehen an ihrer Stelle grofse rhomboëdrische Krystalle von wasserhaltigem zweifach schwefelsaurem Kali. Das wasserfreie Salz lässt sich ohne Zersetzung in der eben nöthigen Menge heifsen Wassers auflösen und krystallisirt beim Erkalten wieder, aber durch eine gröfsere Menge Wasser wird es zerlegt. Das Salz ist dem zweifach chromsauren Kali analog zusammengesetzt. Die Constitution dieser anomalen Salze ist schon II. 1. 310 besprochen worden.

Anderthalb schwefelsaures Kali, wasserhaltiges, Formel: HO, SO_3 + 2 (KaO, SO_3). Phillips entdeckte dies in prismatischen Nadeln krystallisirende Salz, und Jacquelain hat es seitdem ebenfalls zufällig erhalten. Die Umstände, unter welchen es sich bildet, sind nicht bekannt. Wasser zerlegt es.

Schwefelsaures Kali verbindet sich auch mit Salpetersäure- und Phosphorsäurehydrat eben so gut als mit Schwefelsäurehydrat. Wenn man das neutrale schwefelsaure Kali in Salpetersäure auflöst, so bilden sich geringe Mengen von salpetersaurem Kali und wasserhaltigem zweifach schwefelsaurem Kali neben einer grofsen Menge eines Salzes, welches in schiefen Säulen krystallisirt und welches die Formel: HO, NO_5 + 2 (KaO, SO_3) hat. Das Salz schmilzt bei 150° C. und hat ein specif. Gewicht von 2,38 (Jacquelain). — Die Verbindung mit Phosphorsäure entsteht beim Auflösen von neutralem schwefelsauren Kali in einer syrupdicken Auflösung dieser Säure, und krystallisirt in schiefen sechsseitigen Säulen, welche bei 240° C. schmelzen und welche ein specif. Gewicht von 2,296 besitzen (Jacquelain). Die Formel ist 3 HO, PO_5 + 2 (KaO, SO_3). Man wird bemer-

ken, dass die beiden Verbindungen mit Phillips' anderthalb schwefelsaurem Kali übereinstimmen, indem sie auf 2 Aequivalente schwefelsaures Kali 1 Aequivalent Säurehydrat enthalten.

Schwefligsaures Kali. Die Verbindungen des Kalis mit der schwefligen Säure sind neuerlichst von Muspratt untersucht worden (II. 1. S. 273). Wird ein Strom Schwefligsäuregas durch eine verdünnte Auflösung von kohlensaurem Kali geleitet, bis alle Kohlensäure ausgetrieben ist, und wird die entstandene Lösung unter eine Glocke neben Schwefelsäure gebracht, so schiefsen nach einigen Tagen schiefe rhombische Octaëder an, die nach der Formel: $KaO,\ SO_2 + 2\ HO$ zusammengesetzt sind, also das mit dem wasserhaltigen neutralen kohlensauren Kali (Seite 73) correspondirende wasserhaltige neutrale schwefligsaure Kali darstellen. — In 100: Kali 48,5, schweflige Säure 32,7, Wasser 18,8. — Die Krystalle zerfliefsen etwas an der Luft, lösen sich sehr leicht in Wasser, sehr wenig in Alkohol, reagiren stark alkalisch, schmecken bitter. Beim Erhitzen blähen sie sich auf und in höherer Temperatur geben sie schweflige Säure mit Hinterlassung von schwefelsaurem Kali, dem Schwefelkalium und freies Kali beigemengt ist [vielleicht: 5 $(KaO,\ SO_2)$ geben SO_2 und 3 $(KaO,\ SO_3)$ und KaS und KaO].

Wird eine ziemlich concentrirte Lösung von kohlensaurem Kali mit Schwefligsäuregas übersättigt und die entstandene Flüssigkeit mit Alkohol vermischt, so erhält man eine weifse Masse von nadelförmigen Krystallen, welche nach der Formel: $KaO,\ 2\ SO_2 + HO$ oder $KaO,\ SO_2 + HO,\ SO_2$ zusammengesetzt sind, also das zweifach schwefligsaure Kali darstellen. In 100: Kali 39,2, schweflige Säure 53,3, Wasser 7,5. Lässt man die Flüssigkeit in einer verkorkten Flasche längere Zeit (mehrere Wochen) stehen, so schiefsen daraus gröfsere Krystalle des Salzes an. Dasselbe schmeckt unangenehm schweflig und dunstet an der Luft schweflige Säure ab.

Leitet man Schwefligsäuregas durch eine warme concentrirte Auflösung von kohlensaurem Kali, bis das Aufbrausen aufhört und die Flüssigkeit eine grünliche Farbe annimmt, so scheiden sich beim Erkalten derselben harte körnige Krystalle ab, die auf einem Filter gesammelt und mit Alkohol ausgewaschen werden können. Sie sind wasserfreies zweifach schwefligsaures Kali: $KaO,\ 2\ SO_2$. In 100: Kali 42,4, schweflige Säure 57,6, und entsprechen Jacquelain's zweifach schwefelsaurem Kali (Seite 99) und dem zweifach chromsauren Kali. Wasser löst das

Salz nur langsam, Aether löst es nicht, Alkohol sehr wenig. Es schmeckt salzig, ist luftbeständig, giebt beim Erhitzen schweflige Säure und Schwefel mit Hinterlassung von schwefelsaurem Kali: 2 (KaO, 2 SO_2) giebt: SO_2 und S und 2 (KaO, SO_3).

Nitroschwefligsaures Kali: KaO, SO_2NO_2. Die Art und Weise der Entstehung, so wie die Eigenschaften dieses Salzes sind II. 1. S. 322 besprochen worden. Denkt man sich in dem vorstehend letztgenannten zweifach schwefligsauren Kali: KaO, 2 SO_2, ein Aequivalent schweflige Säure durch Stickstoffoxyd vertreten, so hat man das nitroschwefligsaure Kali.

Unterschwefelsaures Kali. Dithionsaures Kali: KaO, S_2O_5. — Atomgewicht oder Aequivalent: 1489 oder 119,12. — In 100: Kali 39,6, Unterschwefelsäure 60,4. — Das Salz wird erhalten durch Zersetzung einer Auflösung von unterschwefelsaurem Baryt oder unterschwefelsaurem Manganoxydul (II. 1. 312) mit der genau erforderlichen Menge einer Auflösung von kohlensaurem Kali (bei Anwendung des Barytsalzes auch von schwefelsaurem Kali) und Abdampfen der Lauge zur Krystallisation. Die Krystalle sind luftbeständig, verknistern in der Hitze und werden in höherer Temperatur unter Ausgeben von schwefliger Säure mit Zurücklassung von schwefelsaurem Kali zersetzt. Sie bedürfen ohngefähr 16 Thle. Wasser von gewöhnlicher Temperatur, 1½ Thl. siedendes Wasser, um aufgelöst zu werden. In Weingeist sind sie unlöslich (Heeren). Man benutzt das Salz neuerlichst zur Bereitung des trithionsauren Kalis (siehe dies).

Unterschwefligsaures Kali. Dithionigsaures Kali. Wasserfrei: KaO, S_2O_2. — Atomgewicht oder Aequivalent: 1189 oder 95,12. — In 100: Kali 49,5, unterschweflige Säure 50,5. —

Zur Darstellung dieses Salzes sind schon II. 1. S. 314 u. f. mehrere Wege gezeigt worden. Digerirt man eine concentrirte Auflösung von neutralem schwefligsauren Kali (Seite 100) bei Siedhitze mit gewaschenen Schwefelblumen, filtrirt die Lauge und dampft sie zur Krystallisation, so scheidet sich zuerst meist etwas schwefelsaures Kali aus, später entstehen Krystalle von unterschwefligsaurem Kali (KaO, SO_2 und S geben KaO, S_2O_2; II. 1. S. 314). Ein weingeistiger Auszug der Schwefelleber setzt beim Stehen an der Luft Krystalle des Salzes ab (Seite 46 und II. 1. Seite 315). Eine Auflösung von Schwefel in Kalilauge enthält bekanntlich unterschwefligsaures Kali und Kaliumpersulphuret (Seite 50); leitet man durch dieselbe Schwefligsäuregas oder

tröpfelt man zu derselben eine Auflösung von zweifach schwefligsaurem Kali, bis nur noch eine Spur des Sulphurets unzersetzt ist, so krystallisirt beim Verdampfen der filtrirten Lauge unterschwefligsaures Kali (Bd. II. 1. Seite 315). Hierbei ist indess zu berücksichtigen, dass durch Einwirkung von schwefliger Säure auf eine concentrirte erwärmte Auflösung von unterschwefligsaurem Kali, trithionsaures Kali entsteht, dies Salz also gleichzeitig sich bilden kann (siehe trithionsaures Kali). Durch Zersetzung von unterschwefligsaurem Kalk (Bd. II. 1. Seite 315) mit kohlensaurem Kali lässt sich ebenfalls unterschwefligsaures Kali gewinnen.

Das Salz bildet kleine farblose Prismen, welche in Wasser äufserst leicht löslich sind, ja an der Luft zerfliefsen, von Alkohol aber nicht gelöst werden. In der wässerigen Lösung bildet sich bei längerer Berührung mit der Luft schwefelsaures Kali. Der Wassergehalt der Krystalle wird verschieden angegeben, so dass das Salz wahrscheinlich mit verschiedenen Mengen Wasser krystallisiren kann. Plessy führt an, dass die Krystalle 2 Aeq. Wasser enthalten; Rammelsberg fand auf 3 Aeq. Salz 1 Aeq. (3 %) Wasser [3 (KaO, S_2O_2) + HO; siehe auch unten]. Bei ohngefähr 200° C. entweicht das Wasser, stärker erhitzt bildet sich durch Umsetzung der Elemente, ohne dass etwas weggeht, eine zinnoberrothe Masse, ein Gemenge von 1 Aeq. Kaliumquintisulphuret und 3 Aeq. schwefelsaurem Kali [Rammelsberg; 4 (KaO, S_2O_2) geben KaS_5 und 3 (KaO, SO_3)].

Döpping hat das unterschwefligsaure Kali in einer besondern Modification erhalten. Wenn man, nach demselben, zu einer verdünnten und erhitzten Lösung von neutralem (gelben) chromsauren Kali nach und nach Schwefelleberlösung — am besten durch Kochen von Schwefel mit Kalilauge dargestellt — hinzugiebt, so wird die Hälfte des Sauerstoffs der Chromsäure zur Oxydation des Kaliums und Schwefels zu Kali und unterschwefliger Säure verwandt und Chromoxyd ausgeschieden. Um zu erkennen, ob die hinreichende Menge der Schwefelleberlösung zugegeben worden ist, oder ob davon noch zugesetzt werden muss, filtrirt man von Zeit zu Zeit eine Probe der Flüssigkeit von dem Chromoxydhydrat ab, kocht dieselbe erst für sich, um das in dem vorhandenen freien Kali gelöste Chromoxyd zu fällen, entfernt dies und kocht sie hierauf nochmals mit etwas Schwefelleberlösung. Bleibt nun die Flüssigkeit unverändert, das heifst, erfolgt nicht Ausscheidung von Chromoxydhydrat, so ist das chromsaure Kali vollständig zersetzt. Sobald dieser Punkt erreicht worden, giebt man die Masse auf ein

weifses leinenes Colatorium, kocht den Rückstand noch mehrmals mit Wasser aus, erhält die gewonnene Lauge, welche eine gelbe Farbe besitzt, einige Zeit im Sieden, um das aufgelöste Chromoxyd fortzuschaffen, und verdampft sie dann zur Krystallisation. Meistens scheidet sich zuerst etwas schwefelsaures Kali aus — aus der angewandten Schwefelleber oder durch Zersetzung des unterschwefligsauren Kalis entstanden — ; nach Entfernung desselben und bei weiterem Verdampfen schiefsen grofse gelbe rhombische Octaëder an, bei noch stärkerem Verdampfen entstehen prismatische, weniger gefärbte Krystalle, und endlich kann die ganze Lauge zu einer aus Nadeln bestehenden Masse erstarren. Nicht immer bilden sich indess die verschiedenen Krystalle in angegebener Reihenfolge; bisweilen entstehen zuerst die Prismen, dann die rhombischen Octaëder, bisweilen wechseln die Formen ab. Sowohl die Octaëder als auch die Prismen haben sich Döpping durch ihr chemisches Verhalten als unterschwefligsaures Kali zu erkennen gegeben, und es ist speciell durch Versuche ermittelt worden, dass die gelbe Färbung weder von chromsaurem Kali, noch von Schwefelkalium herrührt. Die prismatischen Krystalle verloren beim Trocknen (bei 150 bis 160° C.) $8\frac{1}{2}$ Proc. Wasser, was der Formel: $KaO, S_2O_2 + HO$ entspricht; die Octaëder verloren 13 Proc., was am besten mit der Formel: $2\,(KaO, S_2O_2) + 3\,HO$ stimmt.

Trithionsaures Kali. — Niederschwefelsaures Kali. Schwefelunterschwefelsaures Kali. *Hyposulfate de potasse sulphuré.* — Formel: KaO, S_3O_5. — Atomgewicht oder Aequivalent: 1689 oder 135,12. — In 100: Kali 34,87, Trithionsäure 65,13. — Dies früher mit dem unterschwefligsauren Kali verwechselte Salz ist zuerst von Langlois als das Salz einer eigenthümlichen Säure des Schwefels erkannt worden. Der Weg, auf welchem es Langlois erhielt — durch Digestion einer Lösung von unterschwefligsaurem Kali mit Schwefel unter dem Siedpunkte —, ist II. 1. 317 beschrieben worden.

Nach Baumann erhält man das Salz durch Digestion einer Auflösung von unterschwefelsaurem Kali (dithionsaurem Kali) mit Schwefel; wenigstens gelang es ihm, auf diesem Wege das Natron- und Kalksalz darzustellen. Die Auflösung färbt sich zuerst gelb und nach einigen Stunden ist die Einwirkung beendet. Die Dithionsäure ändert sich durch Aufnahme von 1 Aeq. Schwefel in Trithionsäure um: KaO, S_2O_5 und S giebt KaO, S_3O_5.

Plessy hat gezeigt, dass das Salz bei der Einwirkung von

schwefliger Säure auf eine Auflösung von unterschwefligsaurem Kali (dithionigsaurem Kali) gebildet wird. Man stellt sich eine höchst concentrirte Lösung des unterschwefligsauren Kalis auf die Weise dar, dass man in Wasser, welches mit $\frac{1}{8}$ Alkohol gemengt ist, so lange von diesem Salze einträgt, bis der Alkohol abgeschieden wird. Durch diese Lösung leitet man nun, bei 25 bis 30° C., einen Strom Schwefligsäuregas und setzt von Zeit zu Zeit wieder etwas unterschwefligsaures Kali zu, die Temperatur immer auf der angegebenen Höhe haltend. Wenn die Flüssigkeit gelb wird und nach schwefliger Säure riecht, hört man mit dem Einleiten des Gases auf und lässt sie stehen, bis sie entfärbt wird nicht mehr nach schwefliger Säure riecht und reichlich Krystalle abgesetzt hat. Lässt sich die Flüssigkeit nun mit dem Alkohol mischen, so muss man aufs Neue unterschwefligsaures Kali darin lösen, und schweflige Säure hindurchleiten, wenn man noch mehr Krystalle erhalten will. Sämmtliche Krystalle löst man nun in Wasser von 50 bis 60° C. auf, filtrirt die Lösung von dem Schwefel ab, versetzt sie mit $\frac{1}{8}$ ihres Volumens Weingeist von 84 %, erwärmt etwas und überlässt sie dann sich selbst, damit sich Krystalle bilden. Die Art und Weise der Entstehung des Trithionsäure-Salzes auf angegebenem Wege lässt sich durch folgende Gleichung veranschaulichen:

$$2\ (KaO,\ S_2O_2)\ \text{und}\ 3\ SO_2 = 2\ (KaO,\ S_3O_5)\ \text{und}\ S.$$

Das trithionsaure Kali bildet farblose, vierseitige, zweiflächig zugeschärfte, schwach salzig und bitter schmeckende Krystalle, die neutral sind, sich in Wasser leicht lösen, in der Hitze Schwefel und schweflige Säure geben und 64,4 Proc. schwefelsaures Kali hinterlassen. Die wässerige Lösung wird durch Salzsäure nicht, wohl aber durch Schwefelsäure und Salpetersäure unter Entwickelung von schwefliger Säure und Ausscheidung von Schwefel zersetzt, durch die Salze der Erden und meisten Metalloxyde, namentlich auch nicht durch schwefelsaures Kupferoxyd verändert; sie entfärbt rothes schwefelsaures Manganoxyd, fällt Quecksilberoxydulsalzlösungen schwarz, Quecksilberchlorid weifs, Silbersalze gelblichweifs, schnell schwarz werdend. Die wässerige Lösung des Salzes zersetzt sich in höherer Temperatur; schweflige Säure entweicht, Schwefel fällt nieder und die Flüssigkeit enthält dann schwefelsaures Kali. Von Weingeist wird das Salz nicht gelöst (siehe auch II. 1. S. 317 u. f.).

Tetrathionsaures Kali. Tiefschwefelsaures Kali. Doppeltschwefelunterschwefelsaures Kali; *Hyposulphate de potasse*

bisulphuré. — Formel: KaO, S_4O_5. — Atomgewicht oder Aequivalent: 1889 oder 151,12. — In 100: Kali 31,18, Tetrathionsäure 68,82. — Das Salz ist so gut wie nicht gekannt. Man könnte dasselbe durch Zersetzung des Barytsalzes (II. 1. S. 320) mit kohlensaurem oder schwefelsaurem Kali darstellen. — Wenn man die Mutterlauge von der Bereitung des trithionsauren Kalis nach Plessy's Methode, erwärmt, so scheidet sich Schwefel aus und auf Zusatz von Alkohol erhält man dann Krystalle, welche nach Fordos und Gélis tetrathionsaures Kali sind [2 (KaO, S_2O_2) und 3 SO_2 = KaO, S_3O_5 und KaO, S_4O_5], und in der That werden nach Plessy auf 2 Aeq. schwefligsaures Kali ohngefähr 3 Aeq. schweflige Säure absorbirt, ohne dass sich Schwefel ausscheidet, wenn man die Lösung weniger concentrirt anwendet, als es oben bei dem trithionsauren Kali angegeben ist*).

*) Es wird hier der passendste Ort sein, anzuführen, dass Plessy seit dem Erscheinen der ersten Abtheilung des zweiten Bandes noch zwei neue Säuren des Schwefels entdeckt hat, nämlich eine Pentathionsäure S_5O_6, und eine mit der Tetrathionsäure polymere Octothionsäure S_8O_{10}. — Das pharmaceutische Centralblatt (1846. Nr. 2.) macht darüber die folgenden Mittheilungen von Plessy nach den Comptes rendus.

»Man weifs, dass die Chlorüre des Schwefels sich in Wasser so zerlegen, dass sich Chlorwasserstoffsäure bildet, und eine gewisse Quantität Schwefel, auf welche der Sauerstoff des Wassers nicht einwirken kann, sich absetzt. Lässt man aber bei dieser Reaction gleichzeitig schweflige Säure mitwirken, so findet der Absatz nicht Statt. Dasselbe gilt auch vom Schwefelchlorid. Dieses verschwindet sogleich in einer wässerigen Lösung von schwefliger Säure. Es bildet sich hierbei eine neue Verbindung des Schwefels mit Sauerstoff, welche sich auf folgende Weise darstellen lässt: Man trägt in 1500 Grm. einer vollständig gesättigten Lösung von schwefliger Säure in Wasser etwa 30 Grm. Schwefelchlorid ein, lässt, wenn dieses sich durch Umschütteln gelöst hat, von Neuem schweflige Säure durchgehen, und trägt auf's Neue Schwefelchlorid ein. Hat man dieses Verfahren 3—4 mal wiederholt, so kocht man die Flüssigkeit bis zur Hälfte ein. Dies geschieht, um die Trithionsäure und Tetrathionsäure zu zersetzen. Während vor dem Sieden Quecksilberchlorid weifs, salpetersaures Quecksilberoxydul dagegen gelbbraun gefällt wird, so entsteht nach demselben mit dem ersteren Salze gar kein, mit dem letzteren Salze ein schön gelber Niederschlag, welcher durch einen Ueberschuss von Salpetersäure nicht schwarz wird. Nach dem Erkalten sättigt man die Flüssigkeit mit feingepulvertem kohlensauren Bleioxyd, filtrirt die Flüssigkeit durch Leinwand und presst stark aus. Die klare Flüssigkeit wird dann durch Schwefelsäure zersetzt und das Filtrat vorsichtig bis zum specifischem Gewichte 1,1 eingedampft. Die Säure wird nun mit kohlensaurem Baryt digerirt, die Lösung filtrirt und mit absolu-

Selensaures Kali. a) Neutrales: KaO, SeO_3. — Atomgewicht oder Aequivalent: 1283,5 oder 110,72. — In 100: Kali 37,3, Selensäure 62,7. — Von der Darstellung dieses Salzes ist

tem Alkohol und Aether daraus das Salz gefällt. Dies wird zwischen Fliefspapier ausgepresst und wiederum in Wasser gelöst. Die Auflösung mit absolutem Alkohol gefällt giebt nun ein gut krystallisirtes Salz, welches beim Glühen etwa 52,4 Proc. Rückstand hinterlässt. Man kann es dann als das reine Salz ansehen. Lässt es mehr als die angegebene Menge Rückstand, so muss man es durch Umkrystallisiren von dem beigemengten Chlorbarium zu reinigen suchen bis der Rückstand constant 52,3 Proc. beträgt.

Um die Zusammensetzung dieses Salzes zu bestimmen, wurde dasselbe mit Chlor zerlegt, welches den Schwefel in Schwefelsäure verwandelt. 1 Grm. des reinen mit Chlor behandelten Salzes gab 2,613 schwefelsauren Baryt, also fünfmal mehr als beim Glühen. Es kommen demnach 5 Aeq. Schwefel auf 1 Aeq. der Base. Auch wurden für 1 Grm. des Salzes 5,802 Chlorsilber erhalten, was 9 Aeq. Sauerstoff auf 5 Aeq. Schwefel, welche durch den Versuch gefunden wurden, entspricht. Die Zusammensetzung des Salzes ist demnach: 37,87 Proc. Schwefel, 34,12 Base, 30,01 Wasser und Sauerstoff. Dies giebt die Formel: $BaO, S_5O_6 + 2\ HO$.

Die von dem Barytsalze durch Schwefelsäure geschiedene Säure kann man sieden, wobei sie jedoch eine leichte Zrrsetzung erleidet. Sie scheint sich bei gewöhnlicher Temperatur nicht zu zersetzen und wird in der Kälte von concentrirter Schwefelsäure nicht verändert. Salpetersäure scheidet Schwefel daraus ab. Lösungen von Zink, Kupfer und Eisen bringen keinen Niederschlag damit hervor, salpetersaures Quecksilberoxydul einen gelben, Quecksilberchlorid erst nach einiger Zeit einen geringen Niederschlag von Schwefel. Mit salpetersaurem Silberoxyd erhält man eine schön gelbe Fällung, deren Farbe sehr schnell in Chocoladenbraun übergeht. Durch diese Reactionen unterscheidet sich die obige Säure von allen übrigen Sauerstoffverbindungen des Schwefels. Das Salz von Langlois (trithionsaures) ändert den mit salpetersaurem Quecksilberoxydul entstehenden Niederschlag selbst in sehr geringer Menge in Schwarz um, und das Salz von Fordos und Gélis (tetrathionsaures) reagirt nur auf Quecksilberchlorid (?), mit welchem es einen weifsen Niederschlag hervorbringt.

Unter den Zersetzungsproducten dieser Säure zeichnet sich diejenige Säure aus, welche beim Zusammenwirken von Schwefelchlorür, Wasser und schwefliger Säure erhalten wird. Diese lässt sich auf folgende Weise gewinnen: Man trägt in 1500 Grm. Wasser, das man vollständig mit schwefliger Säure gesättigt hat, 150 Grm. Schwefelchlorür ein, und fährt fort, schweflige Säure durchzuleiten. Wenn das Schwefelchlorür teigig geworden ist, sieht man die Reaction als beendet an. Die vom Schwefelchlorür abgegossene Flüssigkeit lässt man einige Minuten lang sieden, sättigt darauf mit Blei u. s. w., wie das erste Mal. Das Barytsalz, welches durch absoluten Alkohol und Aether gefällt worden ist, hinterlässt constant 61 Proc. Rückstand beim Glühen, ohne dass

im Allgemeinen schon II. 1. S. 344 u. f. die Rede gewesen. Man verpufft ein Gemenge aus 1 Thl. Selen und 2 Thln. Salpeter oder man schmilzt selenige Säure oder selenigsaures Kali mit Salpe-

Chlorbarium darin enthalten wäre. Dieses Salz ist überhaupt leichter rein von Chlorbarium zu erhalten, als das vorhergehende, denn da sich bei der Zersetzung des Schwefelchlorids mehr Salzsäure bildet, als beim Schwefelchlorür, und man auch bei der Sättigung mit kohlensaurem Bleioxyd mehr Wasser zusetzen muss, so löst sich mehr Chlorblei auf und giebt beim nachherigen Behandeln mit Baryt mehr Chlorbarium, welches, wenn es in gröfserer Menge zugegen ist, durch Weingeist und Aether gefällt wird.

Daz Salz auf die oben angegebene Weise analysirt, gab 33,84 Proc. Schwefel, 41,29 Proc. Basis und 24,87 Wasser und Sauerstoff. Diese Resultate führen zu der Formel: BaO, S_4O_5, HO. Dies ist die Zusammensetzung des tetrathionsauren Baryts, weniger ein Aequivalent Wasser. Wegen ihrer Analogie mit der aus dem Schwefelchlorid enthaltenen Säure und übrigen Reactionen, welche mit dieser übereinstimmen, lässt sich diese Säure jedoch nicht für identisch mit der von Fordos und Gélis beschriebenen Säure ansehen. Auf jeden Fall muss man die Formel verdoppeln. Der Verf. glaubt nicht, dass man sie als zweibasische Säure anzusehen habe, sondern zieht es vor, anzunehmen, dass 1 Aeq. der Säure S_5O_6 1 Aeq. unterschwefliger Säure abgebend, eine hypothetische Säure $S_3\ O_4$ bilde, welche, sich mit 1 Aeq. der Säure $S_5\ O_6$ vereinigend, 1 Aeq. der Säure $S_8\ O_{10}$ darstelle. $2\ (S_5\ O_6) - S_2\ O_2 = S_8\ O_{10} = S_3\ O_4 + S_5\ O_6 = 2\ (S_4\ O_5)$. Die Säure $S_3\ O_4$ konnte der Verf. jedoch bis jetzt nicht darstellen.

Aufser den Reactionen gegen Quecksilbersalze und Silbersalze, welche, wie erwähnt, mit denen der Säure S_5O_6 übereinstimmen, und dem verschiedenen Wassergehalte des Barytsalzes, unterscheidet sich auch die Säure S_8O_{10} von der Fordos- und Gélis'schen Säure (Tetrathionsäure) durch die merkwürdige Zersetzung, welche ihre Salze in concentrirter Lösung durch die Wärme erleiden. Erhält man nämlich eine solche Lösung in der Temperatur von 40 bis 50°, so lässt sie Schwefel fallen ohne bemerkbares Entweichen von schwefliger Säure. Nach Verlauf einiger Zeit enthält die Flüssigkeit die Säuren S_3O_5 und S_4O_5. Behandelt man die Verbindung der Säure mit Kali auf diese Weise, so erhält man das Salz von Langlois (trithionsaures Kali) in schönen Krystallen, durch Zusatz einer geringen Quantität Alkohol in der Wärme und Erkaltenlassen. Durch Zersetzung eines Salzes der Säure $S_8\ O_{10}$ bildet sich auch ein tetrathionsaures Salz, welches mit Quecksilberchlorid sogleich einen weifsen Niederschlag giebt, während das Langlois'sche Salz erst nach einiger Zeit unter Ausscheidung von Schwefel zersetzt wird. Die Zersetzung des Salzes lässt sich durch folgende Gleichung darstellen: $S_8\ O_{10} + 2\ BaO + 2\ HO = S_3\ O_5,\ BaO,\ HO$ und $S_4\ O_5,\ BaO,\ HO + S$. Diese Umwandlung findet in der Kälte und bei der Abwesenheit von Wasser langsam, aber vollständig Statt. Beim Kochen bildet sich ein Schwefelsäure-Salz und schweflige Säure.

ter, löst die Masse in heifsem Wasser und bringt die Lauge zur Krystallisation. Anfangs krystallisirt der überschüssig angewandte Salpeter, später das selensaure Kali. Das Salz gleicht vollkommen dem schwefelsauren Kali, mit dem es auch isomorph ist. Mit Salmiak erhitzt giebt es Selen. Digerirt man es mit Salzsäure, so findet Entwickelung von Chlor statt, indem die Selensäure zu seleniger Säure desoxydirt wird; durch schweflige Säure kann dann Selen gefällt werden (a. a. O. S. 345). b) Zweifach saures: $KaO, S_2O_3 + HO, S_2O_3$ ist nach Mitscherlich dem entsprechenden Kalisalze vollkommen ähnlich und damit isomorph.

Selenigsaures Kali. Nach Berzelius verbinden sich Kali und selenige Säure zu neutralem, zweifach saurem und vierfach saurem Salze. Man erhält dieselben direct durch Zusammenbringen der selenigen Säure mit Kali oder kohlensaurem Kali in den betreffenden Verhältnissen.

Die Lösung des neutralen Salzes trocknet zu einer körnigen Salzmasse ein, die an der Luft etwas feucht wird und sich in Weingeist nicht löst. Die Lösung des zweifach sauren Salzes giebt, wenn sie zur Syrupsconsistenz verdampft ist, beim Erkalten federähnliche Krystalle und kann endlich ganz zu diesen gestehen. Die Krystalle ziehen Feuchtigkeit aus der Luft an, lösen sich etwas in Weingeist und geben bei starkem Erhitzen die Hälfte der Säure ab. Die Lösung des vierfach sauren Salzes giebt beim Verdampfen einen amorphen Rückstand, der äufserst leicht zerfliefst.

Salpetersaures Kali. Salpeter, *Nitrum.* — Formel: KaO, NO_5. — Atomgewicht oder Aequivalent: 1264,8 oder 101,18. — In 100: Kali 46,57, Salpetersäure 53,43. — Den alten Griechen und Römern ist der Salpeter nicht bekannt gewesen; was sie Nitrum nannten, war kohlensaures Natron. In den Schriften des Arabers Geber (im achten Jahrhundert) findet sich der Salpeter, in der lateinischen Uebersetzung als *sal petrae*, erwähnt. Dass man mittelst *sal petrae*, Kohle und Schwefel den Donner nachahmen könne, führt Roger Baco an. Raymund Lull nennt den Salpeter *sal nitri*, und dieser Name wurde ihm überhaupt zur Unterscheidung von dem *nitrum* der Alten gegeben, erst seit dem Ende des 16ten Jahrhunderts gebrauchte man dafür kurzweg das Wort *nitrum*. Bei Agricola (*de re metallica* 1546) findet sich die erste ausführliche Beschreibung des Salpetersiedens (Kopp, Geschichte der Chemie).

Die Gewinnung des Salpeters steht, was die Bildung der

Salpetersäure dabei betrifft, mit der Bildung der Salpetersäure-Salze im Allgemeinen, in der engsten Verbindung und schon bei der Salpetersäure (II. 1. 111) ist davon die Rede gewesen.

Wenn stickstoffhaltige organische Substanzen (wie Harn, Blut, Fleisch) bei Zutritt von Luft und bei Gegenwart von alkalischen Basen (oder deren Kohlensäure- und Kieselsäure-Salze) in Fäulniss und Verwesung übergehen, so werden Salpetersäure-Salze dieser Basen gebildet. Auf welche Weise die Bildung dieser Salze hierbei zu Stande kommt, ist noch nicht mit aller Sicherheit entschieden. Man kann sagen, dass das Vereinigungsstreben der Basen zu Säuren (die praedisponirende Verwandtschaft der älteren Chemiker) den Stickstoff der organischen Substanzen veranlasse, sich direct mit dem Sauerstoff der Luft zu Salpetersäure zu verbinden, welche dann natürlich an die vorhandenen Basen tritt, oder man kann annehmen, dass zuerst durch Fäulniss der organischen Substanzen Ammoniak entstehe (II. 1. 663) und dass dies dann durch die Gegenwart der alkalischen Basen veranlasst werde, mit dem Sauerstoff der Luft Salpetersäure und Wasser zu bilden.

Von einigen Chemikern ist die Behauptung aufgestellt worden, es könne auch das Stickstoffgas der atmosphärischen Luft unter Mitwirkung von alkalischen Basen, unter günstigen Umständen, mit dem Sauerstoffgas der Luft Salpetersäure bilden, aber alle in dieser Beziehung direct angestellten Versuche haben ein negatives Resultat ergeben, und Kuhlmann, dem wir vortreffliche Untersuchungen in Rücksicht auf die Entstehung der Salpetersäure verdanken, ist es nicht gelungen, Stickstoffgas und Sauerstoffgas zu Salpetersäure zu vereinigen, wenn er dieselben über erhitzte poröse Körper, so namentlich über erhitzten Platinschwamm gehen liefs.

Für die Annahme, dass sich die Salpetersäure durch Oxydation des Ammoniaks bilde, lassen sich viele Stützen anführen. Leitet man ein Gemenge von Ammoniakgas und atmosphärischer Luft bei ohngefähr 300° C. über Platinschwamm, so entsteht Untersalpetersäure (Kuhlmann, Band II. 1. Seite 121); lässt man ammoniakhaltige Luft im Sommer längere Zeit mit Kalkmilch in Berührung, so entsteht salpetersaurer Kalk (de Martigny a. a. O.); hängt man Kreide in einem durchbrochenen Korbe über faulendes Blut, so bildet sich in wenigen Monaten salpetersaurer Kalk (französische Commission der Akademiker).

Ist die Bildung der Salpetersäure aus Ammoniak unter den

beiden letztgenannten Verhältnissen erwiesen, so liegt die Möglichkeit vor, dass sich Salpetersäure-Salze auch ohne das Vorhandensein von stickstoffhaltigen organischen Substanzen, nämlich aus dem Ammoniak, welches die atmosphärische Luft als wesentlichen Bestandtheil enthält (II. 1. 100), erzeugen können, wenn nur sonst die Umstände der Erzeugung günstig sind. Es leuchtet indess ein, dass stickstoffhaltige organische Substanzen der Erzeugung dieser Salze besonders förderlich sein müssen, weil sie das Ammoniak in reichlicherer Menge und gleichsam in concentrirter Form zu liefern im Stande sind.

Mag nun die Salpetersäure auf die eine oder andere Weise entstehen, so müssen, wenn die Bildung von Salpetersäure-Salzen überhaupt stattfinden oder nicht äufserst spärlich erfolgen soll, neben den oben genannten Bedingungen noch die folgenden erfüllt sein. Die Temperatur darf nicht zu niedrig sein; die heifsen Klimate sind daher der Bildung am günstigsten, eine dem Gefrierpunkte nahe Temperatur verhindert dieselbe. Die genannten Basen oder die Massen, worin diese Basen enthalten sind (Gesteine, Erdarten), müssen sich in einem lockern porösen Zustande befinden, so dass die atmosphärische Luft eindringen kann. In Mergel, Kreide, Bauschutt z. B. können Salpetersäure-Salze entstehen, nicht aber in Marmor, Dolomit u. s. w.

Man erkennt leicht, dass sämmtliche Bedingungen, welche das Entstehen von Salpetersäure-Salzen möglich machen, auf der Oberfläche der Erde ungemein häufig zusammentreffen. Jede Ackerkrume z. B. kann als ein Heerd für die Entstehung dieser Salze betrachtet werden und ganz besonders die mit thierischem Dünger gedüngte. In der That enthält der Wasserauszug aus allen Ackererden Salpetersäure-Salze und bisweilen ist er so reich daran, dass der Rückstand vom Verdampfen desselben beim Erhitzen lebhaft verpufft, in Folge der Verbrennung der organischen Substanz durch die Salpetersäure-Salze. Das so allgemeine Vorkommen der Salpetersäure-Salze in den oberen lockeren Erdschichten ist Ursache, dass die meisten Brunnenwässer solche Salze enthalten. Das atmosphärische Wasser löst dieselben nämlich auf und führt sie den Brunnen zu.

Als Quellen des Salpeters werden nur diejenigen Orte zu betrachten sein, wo die Umstände der Bildung der Salpetersäure-Salze so günstig sind, dass eine die Abscheidung lohnende Menge derselben entsteht. In den meisten Fällen sind es salpetersaurer Kalk und salpetersaure Magnesia, welche zunächst in gröfserer

Menge gebildet werden, weil kohlensaurer Kalk und kohlensaure Magnesia in porösen und lockeren Erdmassen äufserst häufig vorkommen; die Umwandlung dieser Erdsalze in Salpeter, das ist in salpetersaures Kali, wird dann durch kohlensaures Kali (Holzasche, Pottasche) bewerkstelligt (siehe unten). In dem Folgenden sollen die wichtigsten dieser Quellen, welche den Salpeter des Handels liefern, näher betrachtet werden.

Auf Ceylon finden sich natürliche Höhlen in einem Magnesia und Feldspath enthaltenden Kalkfelsen, worin geringe Mengen von Salpeter vorkommen. Davy fand in dem Gesteine aus der Memoorahöhle in 100 Thln.: 2,4 salpetersaures Kali, 0,7 salpetersaure Magnesia, 0,2 schwefelsaure Magnesia, 26,5 kohlensauren Kalk, 9,4 Wasser, 60,8 in schwacher Salpetersäure unlöslichen Rückstand, aus Feldspath, Quarz, Glimmer und Talk bestehend. Das Kali des salpetersauren Kalis stammt also aus dem verwitterten Feldspathe her. Man laugt das losgebrochene Gestein aus, — nachdem man es auch wohl vorher mit Holzasche gemengt hat, um die salpetersauren Erden zu zersetzen — verdampft die Lauge erst an der Sonne, dann über Feuer und lässt sie krystallisiren. Man erhält gefärbte Krystalle, die als Rohsalpeter sofort in den Handel gebracht werden. Das Vorkommen des Salpeters in diesen Höhlen hat vorzugsweise zu der Annahme Veranlassung gegeben, dass durch poröse alkalische Gesteine der Stickstoff und Sauerstoff der Luft veranlasst werden können, zu Salpetersäure zusammenzutreten. Das Gestein dieser Höhlen ist aber nicht vollkommen frei von organischen Substanzen, und häufig sind diese Höhlen der Aufenthalt ganzer Heerden von Fledermäusen, deren Excremente sich darin ansammeln. Auch kann der Salpeter schon in früherer Zeit entstanden und durch die Haarröhrchenkraft des Gesteins als Auflösung aus dem Innern an die Oberfläche geführt worden sein.

In Indien, besonders in Bengalen, auf der Ostseite des Ganges, wird der gröfste Theil des Salpeters für den europäischen Handel gewonnen. Die Erde ist daselbst an gewissen Stellen, oft in sehr grofser Ausdehnung, aber immer nur bis zu geringer Tiefe, mit Salpetersäure-Salzen durchdrungen. Der eingesickerte Regen löst die Salze auf, die Lösung wird beim Trocknen der Erde durch Haarröhrchenkraft an die Oberfläche geführt und es wittern die Salze an derselben aus. Man sammelt die obere Schicht nach der Regenzeit, Ende October und Anfang November, besonders von Stellen, wo die Hütten der Einwohner

standen, oder wo sich Vieh aufgehalten hatte, oder auch von alten Wänden. Davy fand in einer bengalischen Salpetererde aus dem Districte Tirhoot: 8,3 salpetersaures Kali, 3,7 salpetersauren Kalk, 0,8 schwefelsauren Kalk, 0,2 Kochsalz, 35 kohlensauren Kalk, 12 Wasser, worin organische Stoffe und 40 in Salpetersäure unlösliche Theile. Die Erde wird ausgelaugt, die Lauge verdampft und zur Krystallisation gebracht. Der Zusatz von Asche unterbleibt meistens wegen Mangel an Brennmaterial, die salpetersauren Erden bleiben also unzersetzt in der Mutterlauge. Der durch die erste Krystallisation erhaltene Salpeter bildet kleine gefärbte Krystalle (Salpeter vom ersten Sude), durch Umkrystallisiren wird es gereinigt (Salpeter vom zweiten Sude). Das feuchte heifse Klima Indiens begünstigt die Salpeterbildung so sehr, dass die ausgelaugte Erde sehr bald wieder benutzt werden kann, besonders wenn sich Vieh darauf aufgehalten hat.

Auf ganz ähnliche Weise wird in Aegypten, Persien, Spanien und Ungarn Salpeter gewonnen; im letztern Lande besonders in der Gegend von Debreczin. Man sammelt die salzhaltige Erde (Gayerde, Kehrsalpeter), laugt sie aus und verdampft die Lauge.

Der Salpeterbildung am günstigsten sind, wie sich aus Früherm hinlänglich ergiebt, Lokalitäten, wo Excremente von Thieren, Abfälle von Schlächtereien, Gerbereien, Fleischmärkten u. s. w., von einem lockern kalkhaltigen Boden aufgenommen in Fäulniss übergehen. Die Erde in den Thierställen, in den Kellern der Wohnhäuser, um Düngstätten u. s. w. ist oft sehr reich an Salpetersäure-Salzen.

Den in der Natur hie und da von selbst erfolgenden Salpeterbildungsprocess ahmt man in sogenannten Salpeterplantagen, künstlich nach. Man bildet aus guter Dammerde, vermoderten kalireichen oder salpeterhaltigen Pflanzen, wie Wermuth, Erdrauch, Disteln, mit Dünger, thierischen Substanzen, Stroh und ausgelaugter Asche, oder Kalkschutt oder einer andern kalkhaltigen Substanz, Wände oder Haufen, welche man durch Befeuchten mit Harn feucht erhält, und von Zeit zu Zeit umsticht. Die Salpeterwände stehen im Freien, sie sind nur durch ein leichtes Dach vor dem Regen geschützt. Nach mehreren Jahren laugt man die Salpetererde aus, dampft die Lauge, welche vorzüglich salpetersauren Kalk, salpetersaures Kali, etwas salpetersaure Talkerde und Chloride enthält, und welche von organischen Substanzen gefärbt ist, ein, und versetzt sie bei einer gewissen Concentration mit einer Auflösung von Pottasche, durch

deren Gehalt an kohlensaurem und schwefelsaurem Kali die Kalkerde- und Talkerdesalze zerlegt werden, indem Kalisalze in Auflösung bleiben, während kohlensaure Kalk- und Talkerde und schwefelsaure Kalkerde niederfallen. Die klare Lauge wird von dem Bodensatze abgezapft und eingekocht, wobei man die sich ausscheidenden Salze, besonders Kochsalz, herauskrückt. Nachdem die Lauge die gehörige Concentration erlangt hat, lässt man die sie trübenden Substanzen durch Ruhe sich absetzen und zapft dieselbe dann in Krystallisirgefäfse. Anstatt die aus der Salpetererde erhaltene Lauge mit Pottaschenlösung zu versetzen, giefst man dieselbe auch wohl auf Holzasche, um die angegebene Zersetzung der Erdsalze zu bewerkstelligen, oder mengt man die Salpetererde mit Holzasche und laugt das Gemenge aus. Die ausgelaugte Erde wird zu neuen Salpeterwänden benutzt.

Der so erhaltene rohe Salpeter wird gereinigt, raffinirt. Man löst ihn in der möglichst kleinsten Menge heifsen Wasser auf, wobei das Kochsalz zum Theil ungelöst bleibt, und rührt die Lösung während des Erkaltens fortwährend um, damit der Salpeter als krystallinisches Pulver, Salpetermehl, sich ausscheide. Lässt man die Lauge ruhig erkalten, so bilden sich grofse Krystalle, welche hohl sind und Mutterlauge eingeschlossen enthalten, in welcher sich die fremden Salze befinden. Das Salpetermehl wird mit einer concentrirten Lösung von Salpeter ausgewaschen, die nur die fremden Salze, nicht den Salpeter auflöst (siehe übrigens Knapp's Lehrbuch der chemischen Technologie).

In Gegenden, wo die Pottasche wohlfeil ist, das kohlensaure Natron aber hoch im Preise steht, kann man mit Vortheil durch Zerlegung des Chilisalpeters (salpetersauren Natrons) mit einem Pottaschenauszuge Salpeter darstellen. Mischt man nämlich eine concentrirte Lösung von salpetersaurem Natron mit einer concentrirten Lösung von kohlensaurem Kali in dem gehörigen Verhältnisse zusammen, so krystallisirt Salpeter aus und es bleibt kohlensaures Natron in Lösung.

Der gewöhnliche in den Handel kommende Salpeter in grofsen farblosen Krystallen oder in geschmolzenen Massen (man schmilzt ihn, um sein Volumen zu verringern, was aber nicht empfehlenswerth, da bei dem Schmelzen theilweis Zersetzung stattfindet und die geschmolzene Masse schwierig zu pulvern und aufzulösen ist), ist ziemlich rein, er enthält als Verunreinigung neben einer nicht beträchtlichen Menge von Chlorkalium oder Chlornatrium nur selten noch Erdsalze.

Zur Darstellung des gereinigten Salpeters der Officinen (des *Kali nitricum purum*) wird derselbe noch einmal in einer geringen Menge kochenden Wassers aufgelöst und die Lösung filtrirt, wo dann beim Erkalten lange säulenförmige Krystalle anschiefsen, die nach dem Abspühlen mit Wasser gewöhnlich vollkommen rein sind. Man kann auch hier die Krystallisation durch Umrühren stören, um kleinere Krystalle zu erhalten. Sehr zweckmäfsig ist die von Grote vorgeschlagene Reinigungsmethode, nach welcher man den pulverisirten Salpeter in einer Porzellanschale mit etwas Salpetersäure besprengt und unter Umrühren einige Zeit erwärmt. Alle Chloride werden auf diese Weise sehr leicht und vollständig zersetzt, und man erhält beim Auflösen und Krystallisiren ein vollkommen reines Salz. Zu der Reinigung des Salpeters von Chloriden, behufs der Darstellung der Salpetersäure, ist diese Methode ganz besonders geeignet, man kann Schwefelsäure zum Besprengen nehmen und braucht natürlich nicht umzukrystallisiren.

Der Salpeter krystallisirt unter gewöhnlichen Umständen in langen gestreiften sechsseitigen Säulen (2 und 2gliedrig), welche wasserfrei sind, aber doch zerrieben meistens ein etwas feuchtes Pulver geben, weil sie Mutterlauge in den longitudinalen Höhlungen eingeschlossen enthalten (siehe oben). Diese gewöhnliche Form des Salpeters entspricht der seltneren Form, der Arragonitform, des kohlensauren Kalkes, und Frankenheim hat zuerst beobachtet, dass beim Krystallisiren des Salpeters aus Tropfen seiner Lösung, mikroskopische Krystalle sich bilden können, welche der gewöhnlichen Form des kohlensauren Kalkes entsprechen, welche nämlich Rhomboëder sind. Diese Krystalle zeigen indess nur geringe Beständigkeit, sie werden bei Berührung mit prismatischem Salpeter, beim Ritzen mit einem harten Körper in ein Aggregat von Krystallen der gewöhnlichen Form umgeändert.

Schon unter der Glühhitze schmilzt der Salpeter zu einer farblosen Flüssigkeit; beim Erkalten erstarrt er zu einer grobstrahlig krystallinischen Masse, deren specifisches Gewicht ohngefähr 2,0 ist. Beimengung von, selbst geringen Mengen von Kochsalz bewirkt, dass der erstarrte Kuchen, und zwar zuerst in der Mitte, seine krystallinische Beschaffenheit verliert (siehe unten). In stärkerer Hitze wird der Salpeter zerlegt, er giebt anfangs Sauerstoff, dann auch Stickstoff aus und es bleibt salpetrigsaures Kali oder Kali zurück.

Das *Sal Prunellae* oder das *Nitrum tabulatum* der Officinen

ist geschmolzener Salpeter. Man schmilzt den Salpeter bei gelinder Wärme in einem hessischen Tiegel oder in einer Porzellankruke, giefst ihn dann in den Kopf einer gewöhnlichen Thonpfeife, an welchem unten eine kleine Oeffnung gebohrt worden ist, und lässt die aus dieser Oeffnung hervorquellenden Tropfen auf eine Steinplatte oder ein reines Metallblech fallen. Zu starkes Erhitzen des Salpeters ist zu vermeiden, weil er dadurch zersetzt wird. Früher setzte man dem schmelzenden Salpeter auch noch etwas Schwefel zu; das Präparat enthielt dann auch schwefelsaures Kali.

Nach Gay-Lussac lösen 100 Thle. Wasser bei 0° C. 13,3 Thle., bei 18° C. 29 Thle., bei 45° C. 74,6 Thle., bei 97° C. 236 Thle. Salpeter auf. Nach Lepage enthält eine siedend gesättigte Lösung auf 100 Thle. Wasser 335 Thle. Salpeter und ihr Siedepunkt liegt bei 116° C. Das Vorhandensein von Kochsalz im Salpeter vermehrt dessen Löslichkeit, indem sich beide Salze wenigstens theilweis zu Chlorkalium und mehr löslichem salpetersauren Natron umsetzen. Die Auflösung des Salpeters schmeckt, wie das Salz selbst, bitterlich kühlend.

Die Auflösung des reinen Salpeters (*Kali nitricum purum* der Officinen) darf nicht gefällt werden durch eine Auflösung von kohlensaurem Kali (Kalk- und Magnesia-Salze), ferner nicht durch eine Auflösung von Chlorbarium (Schwefelsäure-Salze), nicht durch eine Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd (Chloride), auch nicht durch Auflösungen von Blutlaugensalz, Schwefelwasserstoff und Schwefelwasserstoffammoniak (Metalle, wie Eisen, Kupfer).

In Schweden, wo jeder Grundeigenthümer verpflichtet ist, dem Staate ein gewisses Quantum Salpeter von bestimmter Reinheit zu liefern, ist es von Wichtigkeit, ein Prüfungsmittel zu haben, wodurch sowohl der Pflichtige als auch der Einnehmer sich von der Güte des Salpeters schnell überzeugen können. Der Oberbergdirector Schwarz hat als solches das Schmelzen des Salpeters eingeführt. Man schmilzt denselben in eisernen Giefskellen und giefst ihn dann in kleine Blechkästen aus, so dass er beim Erkalten zu, mindestens einen Zoll dicken, Kuchen erstarrt. War der Salpeter rein, so ist der Kuchen durchweg grobstrahlig krystallinisch auf dem Bruche; enthielt er Chloride (Kochsalz), so verliert sich die grobstrahlige Structur in dem Maafse, als die Menge derselben gröfser ist. Eine Beimengung von $\frac{1}{4}$ auf 20 macht den Kuchen schon weniger grobstrahlig; bei $\frac{1}{2}$ auf 20 zeigt sich in

der Mitte des Kuchens ein Streifen, welcher nicht strahlig ist; bei $^2/_3$ auf 20 ist nur noch die Kante des Kuchens strahlig und bei gröfserem Gehalte an Kochsalz verschwindet das Strahlige gänzlich (siehe oben). Der Einnehmer ist gehalten, den strahligen Salpeter als rein anzunehmen und für den unreinen ein entsprechend gröfseres Quantum zu fordern. Diese Art und Weise, den Salpeter zu prüfen, hat Veranlassung gegeben, dass die Pflichtigen den Salpeter häufig selbst schmelzen und im geschmolzenen Zustande abliefern, was, wie oben erwähnt, nicht zweckmäfsig ist (Berzelius).

In Frankreich prüft man den für die Schiefspulverfabriken des Staats bestimmten Salpeter durch Waschen mit einer bestimmten Menge einer gesättigten Auflösung von reinem Salpeter. Diese löst nur die fremden Salze auf, wirkt natürlich nicht auf den Salpeter. Indem man das Filter mit dem gewaschenen Salpeter auf eine poröse Unterlage (gebrannten Gyps, gebrannte Ziegel) legt, entfernt man daraus möglichst die zurückgehaltene Lösung. Nach der Erfahrung wird indess der Gehalt auf diese Weise um 2 Proc. zu hoch gefunden und deshalb um diesen Betrag niedriger angenommen. — Gay-Lussac empfiehlt, 100 Gran Salpeter mit 50 Gran Kohle und 400 Gran Kochsalz zu mengen, das Gemenge im Tiegel zu glühen, wodurch aus dem salpetersauren Kali kohlensaures Kali entsteht, die rückständige Masse mit Wasser auszulaugen und die Lauge mittelst des Alkalimeters und der Kaliprobesäure auf den Kaligehalt zu prüfen. Der reine Salpeter ergiebt hierbei den Kaligehalt zu 46,5 Proc. und im Allgemeinen zeigt jedes Procent Kali 2,14 Proc. Salpeter an.

Das in Oesterreich für denselben Zweck eingeführte Prüfungsverfahren gründet sich darauf, dass eine erkaltete Salpeterlösung von bestimmtem Procentgehalte stets bei einer bestimmten Temperatur anfängt, Krystalle abzusetzen. Man löst 40 Thle. des zu prüfenden vollkommen getrockneten Salpeters in 100 Thln. Wasser von 55° C. auf, rührt die Lösung während des Erkaltens mit einem empfindlichen Thermometer um, an welchem man noch Viertelgrade ablesen kann, und bemerkt genau den Temperaturgrad, bei welchem die Krystallisation beginnt.

Eine Tabelle von Huss giebt hierfür den Procentgehalt der Lösung des Salpeters an für alle Sättigungspunkte (Krystallisationspunkte) von $^1/_4$ zu $^1/_4$° C., z. B.

beginnt die Krystallbildung bei:	so sind in 100 Thln. Wasser gelöst:	und es enthalten hiernach 100 Thle. des geprüften Salpeters an reinem Salpeter:
18° C.	35,81	89,5
18,25	36,25	90,6
18,50	36,70	91,7
18,75	37,15	92,9
19	37,61	94
19,25	38,08	95,2
19,50	38,55	96,4
19,75	39,03	97,6
20	39,51	98,8
20,25	40	100

Der Umstand, dass die Löslichkeit des Salpeters in Wasser durch das Vorhandensein von Chlornatrium (Kochsalz) scheinbar vergröfsert wird (siehe oben), beeinträchtigt den Werth dieses Prüfungsverfahrens nicht. Denn wenn man durch dasselbe auch nicht genau den wahren Gehalt an Salpetersäure-Salz erfährt, so erfährt man doch die Menge des Salpeters, welche beim Raffiniren zu erhalten steht, und dies ist für die Praxis das Wichtigste. Der Antheil des Salpeters nämlich, welcher durch das Chlornatrium in salpetersaures Natron umgewandelt ist, wird auch bei dem Raffiniren verloren gehen.

Der Salpeter erleidet die manchfachsten Anwendungen. Er ist neben dem Chilisalpeter das Material für die Bereitung der Salpetersäure und bildet im Allgemeinen den Ausgangspunkt für die Darstellung aller anderen Oxydationsstufen des Stickstoffs, der übrigen Salpetersäure-Salze und der Salpetrigsäure-Salze. Wegen der Temperaturerniedrigung, welche beim Auflösen desselben stattfindet, benutzt man ihn in Ostindien in grofser Ausdehnung zum Kühlen des Trinkwassers und bei uns zu kalten Umschlägen. 57 Thle. Chlorkalium, 32 Thle. Salmiak und 50 Thle. Salpeter geben eine hierzu sehr gut geeignete Mischung. Er besitzt stark antiseptische (fäulnisswidrige) Eigenschaften und wird deshalb zum Conserviren von Fleisch benutzt. 3 Pfd. Kochsalz, 1½ Loth Salpeter, ½ Pfd. Zucker und 20 Pfd. Wasser geben eine gute Fleischbeize.

Die bedeutende Menge des in dem Salpeter enthaltenen Sauerstoffs und die Leichtigkeit, mit welcher dieser an brennbare Körper in der Glühhitze abgegeben wird, macht ihn zur

Darstellung von lebhaft verbrennenden oder verpuffenden Gemischen und namentlich zur Fabrikation des Schiefspulvers geeignet.

Ein Gemenge von feinpulverisirtem Salpeter mit $\frac{1}{3}$ des Gewichts Holzkohlenpulver, brennt, mit einem glühenden Körper angezündet, mit grofsem Glanze, aber ohne Explosion, und wird Salpeter mit Schwefel gemengt in einen glühenden Tiegel getragen, so entsteht unter Entwickelung eines blendenden Lichtes schwefelsaures Kali. Beide Verbrennungsphänomene zeigen sich, nach Böttger, sehr schön, wenn man ein Paar Loth Salpeter in einem dünnwandigen Glaskölbchen schmilzt und auf die Oberfläche des geschmolzenen Salzes linsengrofse Theilchen Kohle oder Schwefel wirft. — 3 Thle. Salpeter, 1 Thl. Schwefel, 1 Thl. Sägespähne bilden Baumé's Schnellfluss; sogenannt, weil derselbe, wenn er in eine Wallnussschale gedrückt und angezündet wird, eine vorher hineingesteckte kleine Silbermünze zum Schmelzen bringt. Es entsteht dabei nämlich leicht schmelzbares Schwefelsilber. — 24 Thle. Salpeter, 7 Thle. Schwefel und 2 Thle. Realgar (rothes Schwefelarsen) geben die Mischung zu dem indianischen Weifsfeuer, welche, in eine Hülse gepackt und angezündet, mit blendend weifser Flamme ruhig abbrennt, und zu Signallichtern benutzt werden kann*). Ein Gemenge von 48 Thln. Salpeter, $13\frac{1}{4}$ Thln. Schwefel und $7\frac{1}{4}$ Thln. Schwefelantimon brennt ebenfalls mit sehr weifser Flamme ab. — Ein inniges Gemenge von 3 Thln. Salpeter, 2 Thln. vollkommen trocknem kohlensauren Kali und 1 Thl. Schwefel bildet das sogenannte Knallpulver, welches, wenn es langsam auf einem Eisenblech erhitzt wird, erst schmilzt und bald darauf äufserst heftig mit betäubendem Knalle explodirt. Man wende davon nicht mehr als eine Messerspitze voll zu dem Versuche an. Es entsteht zuerst durch Einwirkung des Schwefels auf das kohlensaure Kali Schwefelleber, wie man an der Farbe der schmelzenden Masse erkennt, und dann wird diese plötzlich durch den Sauerstoff der Salpetersäure oxydirt, und also Stickstoffgas entbunden.

Das Schiefspulver enthält Salpeter, Schwefel und Kohle. Der Schwefel dient zur Beschleunigung des Verbrennungsprocesses und zur Erzeugung gröfserer Hitze, während die Kohle das

*) Wird das Weifsfeuer zur passenden Jahrszeit an einem dunkeln warmen Abende in einem Garten oder Parke abgebrannt, so kann der Schmetterlingssammler die in Unzahl darum schwärmenden Nachtschmetterlinge mit grofser Bequemlichkeit fangen.

meiste von dem Gase liefert, von dessen Bildung die so nützliche Wirkung der Explosion abhängt. Es giebt bei seiner Verbrennung ohngefähr das 300fache seines Volumens, kalt gemessen, an Gasen, aber die Wirkung desselben ist gröfser, als sie sich hieraus berechnet, da das entstandene Gas durch die hohe Temperatur sehr ausgedehnt wird; man kann sie auf 1000 Atmosphären schätzen. Die gewöhnlichen Vorschriften zur Bereitung des Schiefspulvers enthalten die Bestandtheile sehr nahe in dem Verhältnisse von 1 Aeq. Salpeter, 1 Aeq. Schwefel und 3 Aeq. Kohle. wie sich aus der folgenden Vergleichung erkennen lässt.

Zusammensetzung des Schiefspulvers.

	Theoretische.	Preufs. Militairpulver.	Französ. u. Engl. Militairpulver.
Salpeter	74,6	75	75
Schwefel	11,9	11,5	12,5
Kohle	13,5	13,5	12,5
	100	100	100

Bei der Verbrennung dieses Gemisches werden Kohlensäuregas und Stickstoffgas gebildet, und es bleibt ein Rückstand von Schwefelkalium. Das folgende Schema, in welchem die Zahlen Aequivalente bedeuten, erläutert den Process.

Vor der Zerlegung.		Nach der Zerlegung.
3 Kohlenstoff	3 Kohlenst	3 Kohlensäuregas.
1 Salpetersaures Kali	6 Sauerstff.	
	1 Stickstoff	1 Stickstoffgas.
	1 Kalium	
1 Schwefel	1 Schwefel	1 Kaliumsulphuret.

Ein Antheil des Kalis wird immer in Schwefelsäure-Salz verwandelt, was bei dieser Darstellung unberücksichtigt gelassen ist.

Manche Pulversorten enthalten indess die Bestandtheile in einem von dem angegebenen sehr abweichenden Verhältnisse. So ergab die Analyse eines franz. Pulvers von Champy 80 Salpeter, 5 Schwefel, 15 Kohle; eines französischen Jagdpulvers von Bouchet 78 Salpeter, 9,1 Schwefel, 12,9 Kohle; des englischen Dartford-Pulvers 79,7 Salpeter, 7,8 Schwefel, 12,5 Kohle; des schwedischen Kriegspulvers 76 Salpeter, 9 Schwefel, 15 Kohle (Meyer).

Zu dem französischen Sprengpulver kommen 20 Thle. Schwefel, 15 Thle. Kohle und 65 Thle. Salpeter. Der Schwefel ist darin in gröfserer Menge vorhanden, wodurch man ein kräftigeres Pulver erhält, das indess für die Feuerwaffen nicht anwendbar ist, weil das Metall von dem Ueberschusse an Schwefel angegriffen wird.

Zur Fabrikation des Schiefspulvers nimmt man die entzündlichste Kohle, welche man dadurch gewinnt, dass man ohngefähr $^3/_4$ Zoll starke Zweige in einem eisernen Cylinder bei einer kaum zum Rothglühen gesteigerten Hitze längere Zeit hindurch erhält. Die so bereitete Kohle ist braun und glanzlos und löst sich zum Theil in Kalilauge. Die Kohle aus Faulbaumholz (von *Rhamnus frangula. L.*) ist vorzüglich geschätzt; harzige Hölzer geben eine nicht brauchbare Kohle. Der Salpeter muss so gut wie absolut rein und auch der Schwefel muss vollkommen geläutert sein. Man verwandelt die Materialien, theils für sich, theils gemengt, in Stampfwerken oder unter rollenden Mühlsteinen (feucht), oder in Tonnen, welche sich um ihre Axe drehen und worin sich kleine Kugeln von Bronze oder Zinn befinden (trocken), in die zarteste Masse oder das zarteste Pulver, feuchtet das letztere an, presst die Masse, um sie zu dichten, und körnt sie endlich. Das Körnen des Pulvers erhöht die Wirkung desselben, weil dadurch die Ladung so porös wird, dass die Flamme gleichzeitig jedes Korn entzünden kann. Indess erfolgt die Zersetzung des Pulvers nicht absolut plötzlich, und explodirende Körper, bei denen die Zersetzung plötzlich erfolgt, sind nicht zum Werfen von Projectilien geeignet, sie zersprengen eher das Gewehr, ehe sie die Kugel heraustreiben. Es ist ein gewöhnlicher Handgriff, dem Sprengpulver das Mehrfache seines Volumens an trocknen Sägespähnen beizumischen, um ein Pulver zu erhalten, welches langsamer verbrennt und eine anhaltendere, zur Bewegung grofser Massen, geeignetere Wirkung ausübt.

Die chemische Analyse des Schiefspulvers kann auf folgende Weisen ausgeführt werden. Man bestimmt zuerst durch vorsichtiges Trocknen den Gehalt an hygroskopischer Feuchtigkeit, und behandelt dann das getrocknete Pulver mit Wasser, welches den Salpeter auflöst. Durch Verdampfen dieses Auszuges erhält man den Salpeter. Eine andere Menge des getrockneten Pulvers wird mit Schwefelwasserstoffammoniak digerirt, in welchem sich der Salpeter und der Schwefel auflösen; man filtrirt ab, süfst mit Schwefelwasserstoffammoniak, zuletzt mit ausgekochtem Wasser

schnell aus, trocknet und wägt die rückständige Kohle, wobei man ein gleichschweres Filter als Tara benutzt (I. S. 259). Die Menge des Schwefels wird aus dem Verluste gefunden. — Man kann auch das getrocknete Pulver mit Wasser behandeln, den Rückstand wägen, um das Gewicht des aufgelösten Salpeters zu erfahren, dann diesen Rückstand auf dem Filter selbst mit erwärmtem Schwefelwasserstoffammoniak digeriren und das Gewicht der zurückbleibenden Kohle bestimmen. — Anstatt des Schwefelwasserstoffammoniaks kann man auch Kalilauge anwenden, man darf dann aber nur einmal mit derselben kochen, weil nach Entfernung des Schwefels die Kalilauge auf manche Kohle auflösend wirkt (siehe oben). — Marchand hat zum Ausziehen des Schwefels Schwefelkohlenstoff vorgeschlagen und Bolley empfiehlt für denselben Zweck, Digestion mit einer Auflösung von schwefligsaurem Kali oder Natron. — Berzelius erhitzt das Gemenge von Kohle und Schwefel, welches nach dem Auslaugen des Schiefspulvers mit Wasser zurückbleibt, in einer mit zwei Kugeln versehenen Glasröhre in einem Strome trocknen Wasserstoffgases. Der Schwefel destillirt in die zweite Kugel ab, die Kohle bleibt in der ersten Kugel zurück. Nach dem Erkalten schneidet man die Röhre zwischen den Kugeln durch, wägt beide Theile, reinigt sie dann vollständig und erfährt aus dem Gewichtsverluste die Menge des Schwefels und der Kohle. Anstatt des Wasserstoffgases kann auch Chlorgas angewandt werden, es entweicht Chlorschwefel und Kohle bleibt zurück. — Gay-Lussac lässt 1 Thl. Schiefspulver mit 1 Thl. kohlensaurem Kali 1 Thl. Salpeter und 4 Thln. Kochsalz glühen —, wodurch der Schwefel vollständig zu Schwefelsäure oxydirt wird — und aus der Lösung der geglühten Masse die Schwefelsäure durch Chlorbarium fällen und bestimmen.

Salpetrigsaures Kali. — Formel: KaO, NO_3. — Atomgewicht oder Aequivalent: 1064,8 oder 83,18. — In 100: Kali 55,3, salpetrige Säure 44,7. — Die Bereitung des salpetrigsauren Kalis ist, wie die der Salpetrigsäure-Salze im Allgemeinen, schon bei der salpetrigen Säure II. 1. 111 u. f. ausführlich besprochen worden. Wenn nicht vollkommene Reinheit des Salzes erforderlich, kann man die durch Schmelzen des Salpeters erhaltene Masse in Wasser lösen und die Lösung zur Krystallisation verdampfen, wo dann zuerst der unzersetzte Salpeter, hierauf das salpetrigsaure Kali anschiefst. Das Salz zerfliefst in feuchter Luft, krystallisirt deshalb nur schwierig. Mit starken Säuren übergossen giebt

es Stickstoffoxydgas aus, was Veranlassung gab, dasselbe für eine Verbindung von Kali mit Stickstoffoxyd zu halten. Mitscherlich's Untersuchungen haben diese Ansicht widerlegt.

Unterchlorigsaures Kali: KaO, ClO. — Eine Auflösung des Salzes kann durch Neutralisiren einer Auflösung der unterchlorigen Säure mit einer Lösung von Kalihydrat dargestellt werden (II. 1. 460). In fester Gestalt ist das Salz nicht gekannt, da seine Auflösung beim Eindampfen unter Bildung von Chlorsäure-Salz, wenigstens zum gröfsten Theil, zersetzt wird [3 (KaO, ClO) können geben KaO, ClO_5 und 2 KaCl]. Die Auflösung riecht nach der Säure, weil schon die Kohlensäure der Luft die unterchlorige Säure deplacirt; sie wirkt, wenn sie vollkommen neutral, nur langsam und schwach bleichend, sehr stark bleichend aber nach Zusatz einer Säure, welche die unterchlorige Säure frei macht. Nach Gay-Lussac treibt die unterchlorige Säure die Kohlensäure aus dem kohlensauren Kali, nach Detmer und Williamson ist dies nicht der Fall (siehe unten).

Schon lange ist bekannt, dass durch Einleiten von Chlorgas in die Auflösungen der alkalischen Basen: Kali, Natron, Kalk, Baryt und der kohlensauren Alkalien, bleichende Flüssigkeiten erhalten werden. Man nannte die entstehenden bleichenden Verbindungen: Bleichsalze, die mittelst einer Auflösung von kohlensaurem Kali erhaltene Flüssigkeit im besondern: Javellesche Lauge (*Eau de Javelle*), weil sie in Javelle bei Paris zuerst dargestellt wurde.

Ueber die Constitution dieser bleichenden Verbindungen sind verschiedene Ansichten ausgesprochen worden. Zuerst hielt man dieselben, nachdem die wahre Natur des Chlors erkannt war, für Verbindungen von Chlor mit den Basen; daher die Namen Chlorkali, Chlornatron, Chlorkalk. Aber richtigere Ansichten über die Zusammensetzung der chemischen Verbindungen liefsen Berzelius die Möglichkeit einer Verbindung zwischen einfachen und zusammengesetzten Körpern in Frage stellen, und die Aehnlichkeit der Absorption des Chlors durch Kalk, bei welcher Chlorkalk entsteht, und der Absorption des Chlors durch starke Kalilauge, bei welcher Chlorsäure gebildet wird (II. 1. 461), so wie der Auflösung des Schwefels in Alkalien, welche von der Bildung von unterschwefliger Säure begleitet ist, ins Auge fassen. Er schloss, dass in den Bleichverbindungen einer Säure, die chlorige Säure, aus 1 Aeq. Chlor und 3 Aeq. Sauerstoff bestehend, enthalten sei, und dass der Sauerstoff dieser Säure von dem Me-

talloxyde herrühre, gerade so wie der Sauerstoff der Chlorsäure und der unterschwefligen Säure von zersetztem Oxyde herstamme, dass also zu gleicher Zeit eine entsprechende Menge Chlormetall gebildet werden müsse. Diese Ansicht wurde fast allgemein angenommen; man schrieb die Bleichkraft des Chlorkalks und der Chloralkalien überhaupt der Eigenschaft der Chlorigsäure-Salze zu, die 4 Aeq. Sauerstoff, welche sie enthielten, sehr leicht zu entlassen und zu Chlormetallen zu werden. Die Entdeckung der unterchlorigen Säure, einer bleichenden und isolirbaren Verbindung von Chlor und Sauerstoff, durch Balard, gab dieser Ansicht von Berzelius eine neue Stütze, obgleich sie die Namen veränderte, indem sie den Namen unterchlorige Säure an die Stelle des Namens chlorige Säure setzte, einer Säure, die zu jener Zeit noch nicht isolirt worden war. Trifft, nach dieser Ansicht, Chlor mit Kali, Natron, Kalk u. s. w. zusammen, so resultiren Gemenge von gleichen Aequivalenten Unterchlorigsäure-Salz und Chlormetall, und solche Gemenge sind die Bleichverbindungen, z. B. 2 CaO und 2 Cl geben CaO, ClO und CaCl.

Martens, welcher die auf directem Wege bereiteten Salze der unterchlorigen Säure mit den Bleichsalzen verglich, wandte indess Zweifel gegen die Identität beider ein und blieb bei der Ansicht, dass die letzteren Verbindungen des Chlors mit Basen seien. Auch Millon glaubte, nach angestellten Versuchen, die Existenz von Unterchlorigsäure-Salzen in den Bleichverbindungen nicht zugeben zu können, sondern aus den Versuchen den Schluss ziehen zu müssen, dass die Bleichverbindungen den Superoxyden oder Oxyden der Metalle analoge Körper seien, in denen ein Antheil Sauerstoff durch Chlor vertreten. Wirkt z. B., nach Millon, Chlor auf Kali, so entsteht ein dem Kaliumsuperoxyd: KaO_3 analoges Kaliumsuperoxychlorid: $KaOCl_2$, das ist ein Superoxyd, worin 2 Aeq. Sauerstoff durch 2 Aeq. Chlor vertreten. Chlorkalk ist hiernach eine Verbindung von Calcium mit Sauerstoff und Chlor, ein Calciumsuperoxychlorid im Hydratzustande, ähnlich dem Calciumsuperoxydhydrat oder dem besser gekannten Bariumsuperoxydhydrat. Die diesen Verbindungen entsprechende, dem Wasserstoffsuperoxyde analoge, Wasserstoffverbindung, wäre möglicherweise in dem sogenannten Chlorhydrat enthalten (vergl. II. 1. Seite 425). Die Versuche, auf welche Millon diese Ansicht stützt, sind die folgenden.

Wenn man eine Auflösung von Chlorkalk zu einer Auflösung

von salpetersaurem Bleioxyd giebt, so entsteht ein weifser Niederschlag, welcher aber nach einiger Zeit braun wird. In dem ersten Zustande hat man ihn immer für Chlorblei gehalten und im zweiten für Bleisuperoxyd; nach Millon ist er aber in beiden Zuständen eine Verbindung von Bleioxyd mit Chlor, oder Pb (OChl) (?). Mit salpetersaurem Eisenoxydul entsteht ein brauner Niederschlag von ähnlicher Constitution, nämlich Fe_2 (O_2Chl), und mit Manganoxydulsalzen ein ähnlicher Niederschlag, welcher doppelt so viel Chlor enthält. Der Niederschlag im Bleisalze ist nun nach Millon anzusehen als Bleisuperoxyd, in welchem 1 Aeq. Sauerstoff durch Chlor vertreten ist, der Niederschlag in den Eisenoxydul- und Manganoxydullösungen als Eisenoxyd und Manganoxyd, in welchen ebenfalls ein Antheil Sauerstoff durch Chlor ersetzt ist, und es sind dieselben daher Bleisuperoxychlorid, Eisen-Mangan-Oxychlorid. Daraus wird nun auf die analoge Constitution des Chlorkalks und der übrigen Bleichverbindungen geschlossen.

Alle diese Niederschläge können indess sehr wohl als Verbindungen von Oxyden mit Chloriden angesehen werden, von denen man in neuerer Zeit eine grofse Anzahl entdeckt hat, und zum Theil können sie selbst Gemenge sein von Superoxyden mit Chloriden. Jedenfalls bedarf die angegebene Zusammensetzung mehrerer derselben noch einer weiteren Bestätigung. Leitet man z. B. in eine Auflösung von essigsaurem Bleioxyd Chlorgas, so entsteht ein brauner Niederschlag, ein Bleisuperoxychlorid nach Millon, aus welchem heifses Wasser aber Chlorblei auszieht mit Hinterlassung von Bleisuperoxyd. Die Bildung lässt sich leicht durch folgende Gleichung veranschaulichen: Cl und 2 PbO geben PbCl und PbO_2.

Ist die Ansicht von Millon die richtige, so muss das Kali bei der Umwandlung in Bleichsalz doppelt so viel Chlor aufnehmen als das Natron, weil das Kaliumsuperoxyd nach der Formel: KaO_3, das Natriumsuperoxyd aber, nach Millon, nach der Formel: NaO_2 zusammengesetzt ist, jenes also als KaO + 2 O, dieses als NaO + O angesehen werden kann. Nach Millon ist nun dem in der That so, das Kali giebt, nach ihm, mit Chlor KaO + 2 Cl, das Natron NaO + Cl, wonach in dem Kalibleichsalze auf 1 Aeq. Kalium 2 Aeq. Chlor, in dem Natronbleichsalze auf 1 Aeq. Natron 1 Aeq. Chlor kommt *).

*) Nach Gay-Lussac ist die Formel für das Natriumsuperoxyd: Na_2O_3, und danach müsste das Kali viermal mehr Chlor aufnehmen als das Na-

Analytische Versuche von Detmer und Williamson über die Menge von Chlor, welche von Kali- und Natron-Lösungen aufgenommen wird, haben nun aber diese Angabe Millons nicht bestätigt (siehe unten), und berücksichtigt man nun noch, dass, wie Gay-Lussac gefunden, nach vorsichtigem Zugeben von Salpetersäure zu einer Chlorkalklösung, überhaupt zu einer Bleichverbindung, durch Destillation unterchlorige Säure erhalten werden kann (II. 1. 457), so erscheint es unzweifelhaft, dass das Wirksame in den Bleichverbindungen unterchlorige Säure sei.

Die Bildung von unterchloriger Säure findet aber nicht allein bei der Einwirkung des Chlors auf die freien Basen (Metalloxyde) statt, sondern erfolgt auch auf gleiche Weise bei der Einwirkung von Chlor auf Salze. Liebig beobachtete zuerst, dass Bleichkali mit allen Eigenschaften erhalten werde, wenn man Chlorgas in eine Auflösung von essigsaurem Kali leitet, welche das Gas in aufserordentlicher Menge absorbirt. Offenbar wird hierbei das Kali des essigsauren Kalis durch Chlor auf ganz gleiche Weise zerlegt wie freies Kali, es entstehen Chlorkalium und unterchlorige Säure und es muss eine gewisse Menge Essigsäure frei werden. So wie wir uns die Wirkung zweier Säuren auf eine Base im Allgemeinen zu denken pflegen, enthält die auf diese Weise bereitete Bleichflüssigkeit Chlorkalium, essigsaures Kali, unterchlorigsaures Kali, freie Essigsäure und freie unterchlorige Säure; denken wir uns aber, dass die unterchlorige Säure nicht im Stande sei, die Essigsäure aus dem essigsauren Kali zu deplaciren, so kann die Flüssigkeit kein unterchlorigsaures Kali enthalten, sondern es muss alle entstandene unterchlorige Säure darin frei vorhanden sein. Williamson, welcher durch Einleiten von Chlorgas in Auflösungen von schwefelsaurem Natron, phosphorsaurem Natron, Alaun und vielen anderen Salzen, Bleichflüssigkeit darstellte und welcher durch Versuche ermittelte, dass die unterchlorige Säure nicht einmal kohlensaures Natron und kohlensauren Kalk zu zerlegen vermochte, hält die letzte Ansicht für die richtigere, er meint nämlich, dass alle unter den fraglichen Verhältnissen entstehende unterchlorige Säure frei in der Flüssigkeit verbleibe *).

tron, wie sich zeigt, wenn man die Formeln für beide Superoxyde auf folgende Weise schreibt: $Na_2O_2 + O$ und $Ka_2O_2 + 4\ O$.

*) Rührt man Kreite in Wasser und leitet man Chlorgas in diese Flüssigkeit, so löst sich die Kreite unter Entwickelung von Kohlensäure. Diese Lösung giebt dann bei der Destillation unterchlorige Säure. Eine Methode

Bei den Versuchen, welche Detmer zur Widerlegung der Millon'schen Ansicht über die Constitution der Bleichsalze anstellte, wurden durch Behandeln, sowohl von Kali- als Natron-Lösung mit Chlorgas, Bleichflüssigkeiten erhalten, in denen auf 1 Aeq. Metall 1 Aeq. Chlor kam. Diese Menge von Chlor entspricht genau der Menge, welche aufgenommen werden muss, wenn ein Gemenge von gleichen Aequivalenten Unterchlorigsäure-Salz und Chlormetall entsteht: 2 KaO und 2 Cl = KaO, ClO und KaCl (siehe oben).

Es drängen sich indess Zweifel dagegen auf, dass die so erhaltenen Bleichflüssigkeiten stets diese Zusammensetzung haben werden. Aus dem, was vorhin über die Wirkung des Chlors auf die Salze gesagt worden ist, ergiebt sich nämlich von selbst, dass auch bei dem Einleiten von Chlor in eine Auflösung von Unterchlorigsäure-Salz, durch Einwirkung des Chlors auf die Base des Salzes, eine neue Menge von unterchloriger Säure gebildet werden muss und dass das Endresultat dieser Einwirkung eine Flüssigkeit sein wird, die nur Chlormetall und freie unterchlorige Säure enthält, im Fall die Zersetzung des Salzes vollständig erfolgt. In der That bekam Williamson durch fortgesetztes Einleiten von Chlorgas in eine Barytlösung, in welcher anfangs Chlorkalium und unterchlorigsaurer Baryt entstanden waren, zuletzt eine Flüssigkeit, worin sich nur Chlorkalium und freie unterchlorige Säure fanden und deren Untersuchung zeigte, dass sie auf 1 Aeq. Baryt 2 Aeq. Chlor enthielt, nämlich:

2 BaO und 4 Cl geben 2 BaCl und 2 ClO.

Das Endresultat des fraglichen Processes stellt sich indess nicht immer so einfach heraus. Die Neigung der stärkeren Basen, z. B. des Kalis, sich mit einer stärkern Säure zu verbinden als die unterchlorige Säure ist, giebt Veranlassung, dass sich ein Theil des Unterchlorigsäure-Salzes in Chlormetall und Chlorsäure-Salz umsetzt, und ferner wirkt die freie unterchlorige Säure so auf das Chlormetall, dass unter Entwickelung von Chlor ebenfalls Chlorsäure-Salz gebildet wird. Aus diesem Grunde gelang es Williamson nicht, durch Behandeln von Kalilösung mit Chlorgas eine Flüssigkeit zu erhalten, welche der mittelst Barytlösung erhaltenen gleich war, das heifst, in welcher auf 1 Aeq. Kalium 2 Aeq. Chlor kamen; als Mittel zweier Versuche kamen in der

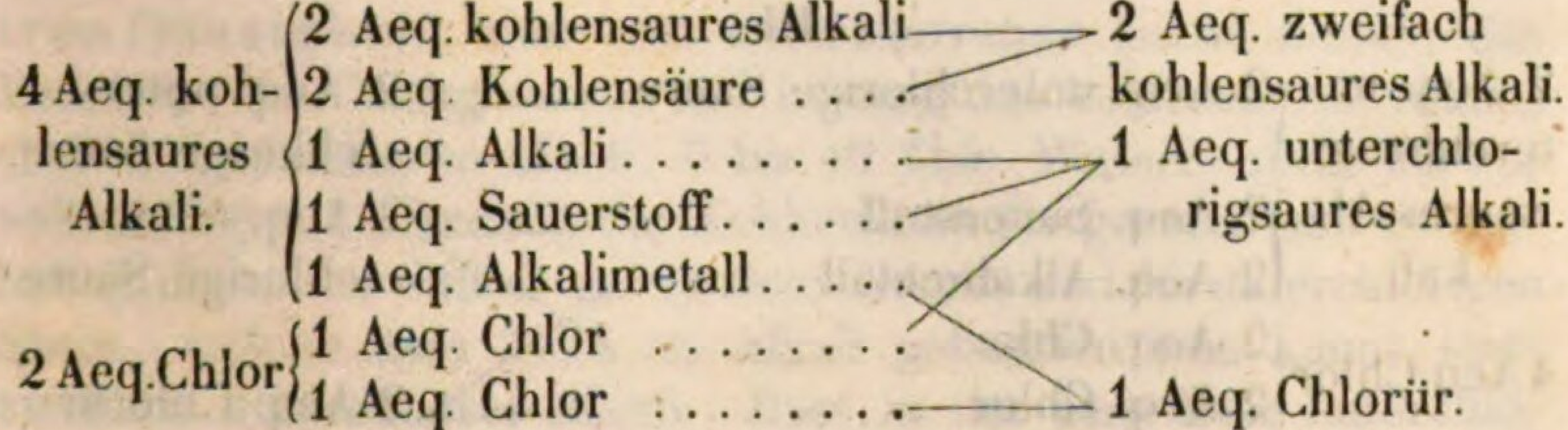
der Darstellung dieser Säure, deren Zweckmäfsigkeit nach eigener Erfahrung von mir versichert werden kann!

Kaliflüssigkeit auf 1 Aeq. Kalium nur $1\frac{1}{2}$ Aeq. Chlor. Diese Menge Chlor ist um $\frac{1}{2}$ Aeq. gröfser als die, welche Detmer in der mit Chlorgas behandelten Kalilösung fand, und es stellt sich also in der That heraus, dass die Zusammensetzung der durch Einleiten von Chlorgas in die Lösungen der alkalischen Basen entstehenden Bleichflüssigkeiten je nach den verschiedenen Umständen verschieden ist. Dies kann nicht auffallen, ja es würde auffallend sein, wenn es anders wäre; Temperatur und Concentration der Alkali-Lösungen müssen auf die secundären Zersetzungen, auf die Bildung von Chlorsäure-Salz Einfluss haben. In verdünnten und kalten Lösungen wird bei dem Einleiten von Chlorgas wohl nur Unterchlorigsäure-Salz, natürlich neben Chlormetall, gebildet werden; beim Uebermaafs von Chlor muss freie unterchlorige Säure in die Lösung kommen, in Folge der Wirkung des Chlors auf das Unterchlorigsäure-Salz, und dann ist zugleich auch Gelegenheit zur Bildung von Chlorsäure-Salz gegeben. Concentrirte und warme Lösungen der Basen werden gleich von Anfang an der Entstehung von Chlorsäure-Salz förderlich sein.

Das Verhalten des Chlors gegen die Auflösungen der kohlensauren Alkalien lässt sich im Allgemeinen aus dem Mitgetheilten ableiten. Das Chlor wirkt auf die Kohlensäure-Salze wie auf die anderen Salze, nur ändert der Gaszustand der freien Kohlensäure das Resultat auf leicht ersichtliche Weise ab. Die in Folge der Zersetzung des Alkalis durch das Chlor frei gewordene Kohlensäure, wirft sich zunächst auf einen andern Theil des kohlensauren Alkalis und bildet damit zweifach kohlensaures Alkali. Ob die entstandene unterchlorige Säure an Alkali tritt, indem sie Kohlensäure deplacirt, oder aber ob sie frei bleibt, weil sie nicht im Stande ist, die Kohlensäure aus dem kohlensauren Alkali zu deplaciren, darüber sind die Meinungen getheilt. Williamson glaubt, nach oben erwähnten Versuchen, entschieden das Letztere.

Die beiden folgenden Schemata veranschaulichen den Process in dem einen oder andern Falle.

I. a.



I. b.

4 Aeq. kohlensaures Alkali. { 2 Aeq. kohlensaures Alkali — 2 Aeq. zweifach kohlensaures Alkali.
2 Aeq. Kohlensäure
2 Aeq. Sauerstoff
2 Aeq. Alkalimetall

4 Aeq. Chlor { 2 Aeq. Chlor — 2 Aeq. unterchlorige Säure.
2 Aeq. Chlor — 2 Aeq. Chlorür.

Bei fortgesetzter Einwirkung von Chlorgas auf die Flüssigkeit wird dann auch das Alkali des zweifach kohlensauren Alkalis durch das Chlor zerlegt und es beginnt deshalb die Entwickelung von Kohlensäuregas. Ist diese Zersetzung vollständig erfolgt, so enthält die Flüssigkeit neben Chlorür nun entweder unterchlorigsaures Alkali oder freie unterchlorige Säure, wie es die folgenden Schemata zeigen.

II. a.

2 Aeq. zweifach kohlensaures Alkali. { 2 Aeq. Kohlensäure — 2 Aeq. Kohlensäure.
1 Aeq. Alkali — 1 Aeq. unterchlorigsaures Alkali.
1 Aeq. Sauerstoff . .
1 Aeq. Kalium

2 Aeq. Chlor. { 1 Aeq. Chlor
1 Aeq. Chlor — 1 Aeq. Chlorür.

II. b.

2 Aeq. zweifach kohlensaures Alkali. { 2 Aeq. Kohlensäure — 2 Aeq. Kohlensäure.
2 Aeq. Alkalimetall. — 2 Aeq. Chlorür.
2 Aeq. Sauerstoff . .

4 Aeq. Chlor . . { 2 Aeq. Chlor
2 Aeq. Chlor — 2 Aeq. unterchlorige [Säure.

Selbst wenn man annimmt, dass die unterchlorige Säure von dem Alkali gebunden werde, muss bei fortgesetztem Einleiten von Chlorgas doch endlich freie unterchlorige Säure in die Flüssigkeit kommen, da das Alkali des Unterchlorigsäure-Salzes durch fernere Einwirkung von Chlor ebenfalls zerlegt wird, wie es oben besprochen worden, nämlich:

III.

2 Aeq. unterchlorigsaures Alkali. { 2 Aeq. unterchlorige Säure . — 2 Aeq. unterchlorige Säure.
2 Aeq. Sauerstoff — 2 Aeq. unterchlorige Säure.
2 Aeq. Alkalimetall

4 Aeq. Chlor { 2 Aeq. Chlor
2 Aeq. Chlor — 2 Aeq. Chlorür.

Wenn die Zersetzung, sei es nun, wie in I. a. II. a. und III. angedeutet, oder wie in I. b. und II. b. veranschaulicht, vollständig erfolgte, so würde in beiden Fällen als Endproduct eine Flüssigkeit resultiren, worin die Analyse auf 1 Aeq. Alkalimetall 2 Aeq. Chlor ergäbe, also eine Flüssigkeit ähnlich der, wie sie Williamson durch Behandeln einer Barytlösung mit Chlorgas wirklich erhielt (Seite 126). Aber was an jenem Orte über die veränderliche Zusammensetzung der durch Einleiten von Chlorgas in Auflösung der ätzenden Alkalien entstehenden Bleichflüssigkeiten gesagt worden ist, gilt auch hier, gilt auch für die aus kohlensauren Alkalien resultirenden Bleichflüssigkeiten; der Chlorgehalt wird geringer gefunden werden, weil das Alkali Veranlassung giebt zur Entstehung von Chlorsäure-Salz (siehe auch chlorsaures Kali). Nach Detmer absorbirt eine Auflösung von kohlensaurem Natron nicht mehr als 1 Aeq. Chlor auf 1 Aeq. Natron, also gerade eben so viel als, nach demselben, eine Auflösung von Aetznatron oder Aetzkali absorbiren (siehe oben). Die Kohlensäure des Salzes wird, nach ihm, leicht deplacirt und es entsteht eine Auflösung von gleichen Aequivalenten Chlornatrium und unterchlorigsaurem Natron: 2 (NaO, CO_2) und 2 Cl geben $NaCl$ und NaO, ClO und 2 CO_2. Berücksichtigt man die Wirkung des Chlors auf das Unterchlorigsäure-Salz, so erscheint dies zweifelhaft, wie schon oben Seite 126 angedeutet. Die Lösung des kohlensauren Kalis absorbirt nach Detmer mehr Chlor als die des kohlensauren Natrons und des Aetzkalis, nämlich auf 1 Aeq. Kali $1\frac{1}{2}$ Aeq. Chlor. Die Verschiedenheit erklärt derselbe durch die gröfsere Verwandtschaft der Kohlensäure zu dem Kali; die Kohlensäure werde durch die unterchlorige Säure schwieriger von dem Kali getrennt, es komme deshalb zugleich freie unterchlorige Säure in die Flüssigkeit oder es entstehe saures unterchlorigsaures Kali.

Gewöhnlich wird bei der Bereitung der Chlorkaliflüssigkeit, der *eau de Javelle*, so wie auch der Chlornatronflüssigkeit, der *eau de Labarraque* (siehe diese), das Einleiten des Chlorgases in die Lösung des kohlensauren Alkalis (1 Thl. kohlensaures Alkali, 6 bis 10 Thle. Wasser) nicht bis zur vollständigen Entfernung der Kohlensäure fortgesetzt, und es enthalten dieselben daher, aufser dem Chlorür und der unterchlorigen Säure, welche zum Theil an Alkali gebunden sein kann, stets zweifach kohlensaures Alkali. Dass in der That freie unterchlo-

rige Säure in den so bereiteten Bleichflüssigkeiten vorkommt, dafür spricht die gelbliche Farbe derselben.

Man benutzt die Chlorkali- (und Chlornatron-) Flüssigkeit, als kräftig oxydirendes Mittel; zum Ausmachen von Flecken, zum Bleichen u. s. w.; indess jetzt doch nur noch in wenigen Fällen, da sie in den meisten Fällen durch den in Handel kommenden Chlorkalk ersetzt werden kann. Wenn man zu einem mit kaltem Wasser bereiteten Auszuge von Chlorkalk, worin unterchlorigsaurer Kalk und Chlorcalcium enthalten sind, so lange kohlensaures Kali oder Natron giebt, als noch ein Niederschlag von kohlensaurem Kalk entsteht, so hat man dann in der Flüssigkeit unterchlorigsaures Alkali und Chlorkalium oder Chlornatrium. Auf diesem Wege bereitet man sich wohl auch die Chlorkali- und Chlornatron-Bleichflüssigkeit, aber sie ist dann, wie leicht zu ersehen, nicht vollkommen gleich der durch Einleiten von Chlorgas in die Lösung des kohlensauren Alkalis dargestellten; sie enthält nämlich keine unterchlorige Säure im freien Zustande.

Chlorigsaures Kali. — KaO, ClO_3. — Von diesem Salze ist ausführlich schon bei der chlorigen Säure II. 1. 472 die Rede gewesen. Es entsteht, wie daselbst gesagt, beim Zusammenbringen der Säure mit Kalilösung, aber die chemische Vereinigung erfolgt nur langsam vollständig, so dass sich anfangs Säure und Base im freien Zustande neben einander befinden. Bei raschem Eindampfen der Lösung kann das Salz fest erhalten werden, bei langsamem Verdampfen zersetzt es sich in Chlorür und Chlorsäure-Salz. Im festen Zustande lässt es sich in verschlossenen Gefäfsen aufbewahren, ohne Veränderungen zu erleiden, an der Luft zerfliefst es und setzt sich allmälig auf erwähnte Weise um, eben so beim Erhitzen auf 160° C. [$3(KaO, ClO_3)$ geben $KaCl$ und $2(KaO, ClO_5)$; siehe übrigens a. a. O.].

Chlorsaures Kali. *Kali chloricum.* — Formel: KaO, ClO_5. Atomgewicht oder Aequivalent: 1532,2 oder 122,66. — In 100: Kali 38,44, Chlorsäure 61,56. — Dieses bei der Einwirkung von Chlor auf Kali entstehende Salz wurde von Berthollet entdeckt und von ihm schon für das Salz einer Säure genommen, die reicher an Sauerstoff sei, als die oxydirte Salzsäure (das Chlor). Er nannte es deshalb überoxydirt salzsaures Kali (*Kali muriaticum hyperoxygenatum*). Gay-Lussac, dem es gelang, die Säure daraus abzuscheiden, gab ihm, der Chlortheorie gemäfs, den Namen chlorinsaures Kali.

Wird Chlorgas in eine concentrirte kalte Auflösung von Aetzkali oder kohlensaurem Kali geleitet (die Kohlensäure kommt nicht in Betracht, sie entweicht), so entsteht anfangs eine Flüssigkeit, welche bleichend wirkt, welche aber diese Eigenschaft nach und nach bei fortgesetztem Einleiten des Chlors und besonders beim Erhitzen verliert, und dann fast nur chlorsaures Kali und Chlorkalium enthält. Es wird daher zuerst neben Chlorkalium vorzugsweise nur unterchloriges Kali oder unterchlorige Säure gebildet und hierauf entsteht durch Umsetzung des ersten Salzes und durch Einwirkung der letztern Säure auf das Chlorkalium allmälig Chlorsäure-Salz. Man vergleicht die Wirkung des Chlors im vorliegenden Falle gewöhnlich mit der Wirkung des Jods auf Kalilauge (Seite 59), aber auch zugegeben, dass das starke Alkali gleich von Anfang an die Entstehung einer gewissen Menge Chlorsäure-Salz veranlassen kann, so zeigt doch die gleichzeitige Bildung von unterchloriger Säure, dass der Vorgang complicirter ist (vrgl. Seite 126 u. f.).

Zur fabrikmäfsigen Bereitung des Salzes wird das Chlorgas in dem II. 1. Seite 423 abgebildeten bleiernen Kessel entwickelt (aus 3 Thln. Kochsalz, 3 Thln. Braunstein und 8 Thln. englischer Schwefelsäure, die mit der Hälfte ihres Gewichts Wasser verdünnt worden); zur Darstellung kleinerer Mengen desselben kann man das Gas in dem a. a. O. Seite 422 Fig. 83 abgebildeten Apparate entbinden (aus der angegebenen Mischung oder indem man 1 Thl. Braunstein mit 4 Thln. Salzsäure übergiefst). Man leitet das Gas in eine concentrirte Auflösung von gereinigter Pottasche oder in einen concentrirten kalt bereiteten Auszug von gewöhnlicher Pottasche, die man in eine Flasche gegeben hat, welche mit einer Abzugsröhre für das nicht absorbirte Gas versehen ist. Das Gasleitungsrohr muss sehr weit sein oder sich da, wo es in die Pottaschelösung tritt, trichterförmig erweitern, damit es nicht von sich ausscheidenden Salzen verstopft werde. Im Anfange entsteht neben Chlorkalium, wie erwähnt, vorzüglich Unterchlorigsäure, und es bildet sich zweifach kohlensaures Kali, indem die Kohlensäure von dem zerlegten kohlensauren Kali an das noch unzerlegte kohlensaure Kali geht (siehe unterchlorigsaures Kali), später wird unter starkem Aufbrausen auch dies letzte Salz zersetzt. Die Flüssigkeit färbt sich gewöhnlich blassroth von übermangansaurem Kali, weil die Pottasche fast immer mangansaures Kali enthält und weil auch Mangansuperchlorid verflüchtigt wird; die rothe Farbe verschwindet aber, oder es

zeigt sich eine gelbliche Farbe, sobald das Chlorgas nicht mehr absorbirt wird, und diese Farbenveränderung kann daher mit als Zeichen für die Beendigung des Processes dienen. Bei niederer Temperatur der Luft ist es zweckmäfsig, das Gefäfs mit der Pottaschelösung durch Einstellen in warmes Wasser zu erwärmen.

Die mit Chlorgas gesättigte Auflösung enthält zwar vorzüglich Chlorkalium und chlorsaures Kali, aber aufserdem immer noch etwas zweifach kohlensaures und unterchlorigsaures Kali. Man erhitzt dieselbe, mit dem etwa ausgeschiedenen Salze, wodurch das Unterchlorigsäure-Salz vollständig in chlorsaures Salz umgewandelt wird. Unter heftigem Aufbrausen entweicht hierbei Kohlensäuregas, auch Sauerstoffgas. Die siedende Lösung wird filtrirt und dann in die Kälte gestellt, wo das chlorsaure Kali auskrystallisirt. Die Mutterlauge giebt nach dem Eindampfen noch etwas von dem Salze. Durch Umkrystallisiren kann das Product leicht von anhängendem Chlorkalium gereinigt werden, da es in kaltem Wasser weit weniger löslich ist als dieses.

Nach Mackenzie soll man nur chlorsaures Kali, kein Chlorkalium erhalten, wenn man mit dem Chlorgase gleichzeitig Sauerstoff oder atmosphärische Luft in die Kalilösung treten lässt. Ich habe indess auf diese Weise keine gröfsere Ausbeute an chlorsaurem Kali erhalten können. Als atmosphärische Luft angewandt wurde, zeigte sich die aus der Kalilösung entweichende Luft nie ärmer an Sauerstoff, sondern im Gegentheil stets sauerstoffreicher, sie enthielt bis 35 Proc. Sauerstoff, so dass also während der Bildung von chlorsaurem Kali nicht allein Sauerstoff nicht absorbirt, sondern sogar in Freiheit gesetzt wird.

Graham empfiehlt zur Darstellung des chlorsauren Kalis ein inniges Gemenge von 1 Aeq. kohlensaurem Kali (gereinigte Pottasche) und 1 Aeq trocknem Kalkhydrat (17 Thle. kohlensaures Kali und 7 Thle. Kalk zu Hydrat gelöscht) der Einwirkung des Chlorgases auszusetzen. Dies Gemenge absorbirt das Chlor mit grofser Energie, die Temperatur erhebt sich über die des siedenden Wassers und es entweicht viel Wasserdampf. Wenn die Sättigung beendet, kann man schwach erhitzen, um Spuren von vielleicht entstandenem unterchlorigsauren Kali zu zersetzen. Aller Kalk ist in kohlensauren Kalk, das Kali in chlorsaures Kali und Chlorkalium verwandelt. Man behandelt mit siedendem Wasser und scheidet aus der kalkfreien Lösung das chlorsaure Kali durch Krystallisation. Es ist nicht wahrscheinlich, dass bei diesem Verfahren das kohlensaure Kali durch den Kalk vor der Einwirkung

des Chlors auf das Gemenge zersetzt wird, in dem Moment aber, wo dieses Gas anfängt einzuwirken, bemächtigt sich der Kalk der Kohlensäure und die Zersetzung geht bis zu Ende gleichmäfsig vor sich. Die poröse Beschaffenheit des Gemenges begünstigt die Absorption des Gases in hohem Grade, und die in Folge der raschen Absorption stattfindende Temperaturerhöhung verhindert so gut wie ganz die Entstehung von unterchlorigsaurem Kali *).

Liebig giebt an, dass man im Laboratorium zu Giefsen das chlorsaure Kali durch Einleiten von Chlorgas in eine Mischung aus 1 Aeq. Chlorkalium und 6 Aeq. Kalkhydrat, die mit Wasser zu einem dünnen Brei angerührt ist, darstelle. Aller Kalk werde dabei in Chlorcalcium, alles Chlorkalium in chlorsaures Kali verwandelt.

Wenn man Chlorkalk, mit Wasser zu einem Brei angerührt, oder einen wässerigen Auszug von Chlorkalk, erhitzt und zur Trockne eindampft, so entsteht aus dem unterschlorigsaurem Kalke chlorsaurer Kalk (3 CaO, ClO geben CaO, ClO_5 und 2 Ca Cl). Wird die aus dem Rückstande durch Behandeln mit Wasser erhaltene Auflösung, entweder nach theilweiser Zerlegung durch kohlensaures Kali, oder nach Zusatz von Chlorkalium ($^1/_{10}$ vom Gewicht des Chlorkalks) eingedampft, so krystallisirt beim Erkalten chlorsaures Kali (Liebig). Chlorkalk, welcher durch langes Aufbewahren den gröfsten Theil seiner Bleichkraft verloren hat, wie er bisweilen im Handel vorkommt, enthält schon chlorsauren Kalk und kann mit Vortheil dann noch zur Darstellung von chlorsaurem Kali benutzt werden.

Das chlorsaure Kali krystallisirt in perlmutterglänzenden klingenden Tafeln oder Blättchen (rhombischen Säulen), welche in der Flüssigkeit, in der sie sich bilden, ein herrliches Farbenspiel zeigen. Sein specif. Gew. ist nach Hassenfratz 1,989. Es hat einen unangenehmen kühlenden salpeterähnlichen Geschmack. 100 Thle. Wasser lösen nach Gay-Lussac bei 0° C 3,3 Thle., bei 15° C. 6 Thle., bei 35° C. 12 Thle., bei 50° C. 19 Thle. und bei 104° C., dem Siedepunkte der gesättigten Auflösung, 60 Thle. des Salzes auf. Es

*) Dauber hat in meinem Laboratorio einige vergleichende Versuche über die Bereitung des chlorsauren Kalis angestellt. Eine Lösung von 4 Unzen kohlensaurem Kali in 8 Unzen Wasser, kalt mit Chlorgas behandelt, lieferte $6^1/_2$ Drachmen chlorsaures Kali (20 Proc.). Eine gleiche Lösung fast siedend heifs mit Chlorgas behandelt, gab $5^1/_2$ Drachmen chlorsaures Kali. Nach der Methode von Graham wurden von 4 Unzen kohlensaurem Kali nur etwa 2 Drachmen chlorsaures Kali erhalten.

schmilzt schon unter der Glühhitze und giebt dabei Sauerstoffgas aus; bei einem gewissen Punkte der Zersetzung, nämlich dann, wenn die Masse zähflüssig wird, enthält dieselbe neben Chlorkalium überchlorsaures Kali, das man auf diese Weise gewinnt; bei fortgesetztem stärkern Erhitzen verliert aber auch dies Salz den Sauerstoff und es bleibt nur Chlorkalium zurück (siehe überchlorsaures Kali).

Mit brennbaren Körpern verpufft das chlorsaure Kali äufserst heftig. Reibt man einen Gran desselben (nicht mehr!) mit etwas Schwefel in einem erwärmten Mörser, so erfolgen, wie Peitschenknall klingende Explosionen. Mengt man es mit Schwefel und schlägt man mit einem Hammer auf das Gemenge, so erfolgt ebenfallls ein heftiger Knall. Mit Phosphor anstatt mit Schwefel ist der Knall noch heftiger, aber der Versuch ist gefahrvoll, da brennender Phosphor umhergeschleudert wird. Ein Gemisch von Zucker und chlorsaurem Kali wird durch einen Tropfen concentrirter Schwefelsäure entzündet.

Das chlorsaure Kali wird zur Darstellung von Sauerstoff benutzt. Es wird ferner zur Fabrication der allbekannten chemischen Zündhölzer in sehr beträchlicher Menge angewandt. Die mittelst einer Maschine geschnittenen Hölzchen werden zuerst in schmelzenden Schwefel eingetaucht, um sie an dem einen Ende mit einer Schicht Schwefel zu überziehen; hierauf taucht man sie mit demselben Ende, jedoch weniger tief, in ein Gemisch aus chlorsaurem Kali und Schwefel, das man mit Wasser, in welchem etwas arabisches Gummi oder Traganthgummi aufgelöst ist, zu einem Brei angerührt und durch ein wenig Zinnober roth gefärbt hat, und trocknet sie dann sehr stark aus. 4 Thle. oder 3 Thle. chlorsaures Kali und 1 Thl. Schwefel hat man als Verhältniss dieser Ingredienzen vorgeschlagen; die Menge des arabischen Gummis oder Traganthgummis darf nicht beträchlich sein. Auch Zucker hat man als Zusatz angewandt. Taucht man die Zündmasse der Zündhölzer in concentrirte Schwefelsäure, so wird durch dieselbe erst Chlorsäure frei, diese zerfällt aber sofort in Unterchlorsäure und Ueberchlorsäure (II. 1. 464), und die erstere wird durch die bei der Zersetzung frei werdende Hitze unter Explosion zerlegt und dabei der Schwefel angezündet, welcher dann das Holz in Brand setzt. Wenn man die Zündhölzer zu tief in die Säure taucht, so dass auch der Schwefel davon benetzt wird, so kann dieser sich nicht entzünden; man befeuchtet deshalb Asbest mit der Schwefelsäure, so das beim Eindrücken der

Zündhölzer in die Masse, nur eine sehr kleine Menge Schwefelsäure ausgepresst wird. — Auch zur Darstellung von Reibzündhölzern hat man das chlorsaure Kali benutzt. Wiggers empfiehlt 6 Thle. chlorsaures Kali und 2 Thle. Schwefelantimon mit Wasser, in welchem $1/2$ Thl. Leim aufgelöst ist, zu einem Brei anzurühren und in diesen die, etwas breiten, Schwefelhölzchen zu tauchen. Sie werden beim Durchziehen zwischen 2 Blättern von Glas- oder Sandpapier (Papier, das man mit starker Leimauflösung bestrichen und dann mit grobem Sand oder grobem Glaspulver bestreut hat) durch Reibung entzündet. Die mit Phosphor bereiteten Reibzündhölzer (II. 1. 355.) haben die eben genannten ganz verdrängt und verdrängen mehr und mehr auch, und mit Recht, die oben erwähnten, durch Schwefelsäure entzündbaren, Zündhölzer, deren Gebrauch so häufig Veranlassung giebt zu Zerstörung von Zeugen, Tischdecken u s. w. durch umherspritzende Säure. Ein sehr leicht durch Reibung zu entzündendes Gemenge erhält man dadurch, dass man aus 10 Thln. ordinärem Schiefspulver den Salpeter mit Wasser auslaugt und den Rückstand feucht mit $5^1/_2$ Thln. zerriebenem chlorsauren Kali mengt. Dies Gemenge ist im trocknen Zustande so höchst leicht entzündlich, dass es gefährlich ist, es aufzubewahren. Ehemals benutzte man dasselbe, oder ein ähnliches Gemenge, zur Füllung von Zündhütchen für Percussionsgewehre, in neuerer Zeit ist es aber für diesen Zweck durch das Knallquecksilber verdrängt worden. — In der Feuerwerkerei wird das chlorsaure Kali namentlich zur Darstellung gefärbter Feuersätze angewandt (Rothfeuer, siehe bei salpetersaurem Strontian und kohlensaurem Kalk).

Bei der Darstellung aller entzündbaren Gemische, zu welchen chlorsaures Kali kommen soll, muss es als unabänderliche Regel gelten, dies Salz niemals mit den brennbaren Körpern, z. B. mit Schwefel oder Kohle oder Schwefelantimon, in einem Mörser trocken zu verreiben. Das chlorsaure Kali muss für sich, mit Weingeist angefeuchtet, zerrieben werden, und man mengt es, nachdem es wieder trocken, den brennbaren Körpern auf einem Bogen Papier oder auf einer reinen Tischplatte mit Hülfe eines Federbartes oder mit Hülfe der Hände bei. Darf die Masse befeuchtet werden, wie bei der Darstellung der Zündhölzer, so reibt man die übrigen Ingredienzen mit Wasser an und setzt dann zuletzt das vorher zerriebene chlorsaure Kali hinzu.

Ueberchlorsaures Kali. — Formel: KaO, ClO_7. — Atomgewicht oder Aequivalent: 1732,2 oder 138,76. — In 100:

Kali 34, Ueberchlorsäure 66. — Processe für die Darstellung des Salzes sind schon oben bei der Ueberchlorsäure II. 1. 464 angegeben worden. Man erhält es am bequemsten durch Erhitzen des chlorsauren Kalis. Die a. a. O. geäufserte Vermuthung, dass das chlorsaure Kali hierbei in überchlorsaures Kali und chlorigsaures Kali sich umsetze und dass das letztere Salz dann in Chlorkalium und Sauerstoff zerfalle, hat Marignac als unbegründet befunden (Berzelius' Jahresbericht, XXIV. S. 191). In keiner Periode der Zersetzung enthielt der Rückstand chlorigsaures Kali und es wurde eine gröfsere Ausbeute an überchlorsaurem Kali erhalten, als der fraglichen Ansicht entspricht. Es ist daher wahrscheinlich, dass gleichzeitig eine Zersetzung des chlorsauren Kalis in Chlorkalium und Sauerstoff und Chlorkalium und überchlorsaures Kali stattfindet. Wenn man von 100 Grm. chlorsaurem Kali durch langsames und mäfsiges Erhitzen $6\frac{1}{2}$ Liter (8—9 Procent) Sauerstoffgas austreibt, so ist der Rückstand nur ein Gemenge von Chlorkalium und überchlorsaurem Kali und enthält von letzterem 65 bis 66 Proc. Durch Auflösen, Krystallisiren und Umkrystallisiren gewinnt man 60 Proc. reines Product.

Das überchlorsaure Kali ist in Wasser so wenig auflöslich, dass man die Ueberchlorsäure als Reagens auf Kali benutzt; es erfordert nämlich bei 15° C. 65 Thle. Wasser zu seiner Auflösung. In kochendem Wasser löst es sich viel reichlicher; die Krystalle, welche man beim Abkühlen erhält, sind wasserfrei. Von Weingeist wird es nicht gelöst. Es besitzt einen schwachen kühlenden Geschmack, verpufft mit brennbaren Körpern weit weniger heftig als chlorsaures Kali und giebt bis zu 400° C. erhitzt Sauerstoff (46 Proc.) aus, mit Hinterlassung von Chlorkalium.

Jodsaures Kali. — Formel: KaO, JO_5. — Atomgewicht oder Aequivalent: 2674,5 oder 213,92. — In 100: Kali 22, Jodsäure 78. — Das Salz lässt sich auf sehr verschiedenen Wegen darstellen.

Wenn man Jod in Kalilauge einträgt, wie es bei der Bereitung des Jodkaliums (Seite 59) geschieht, so scheidet sich das neben diesem Salze entstandene jodsaure Kali beim Erkalten der stark eingedampften Flüssigkeit ziemlich vollständig aus, und kann auf diese Weise als Nebenproduct erhalten werden. Ist die Kalilauge sehr concentrirt, so fällt das Salz, beim Eintragen von Jod in dieselbe, sogleich zu Boden. Von dem anhängenden Jodkalium kann es leicht durch Behandeln mit Weingeist, welcher das Jod-

kalium löst, befreit und dann durch Umkrystallisiren rein erhalten werden.

Behandelt man Jod mit Chlorgas bis zur vollständigen Umwandlung in Superchlorür (II. 1. 548) und trägt man dies dann in Kalilauge, so entstehen Chlorkalium, Jodkalium und jodsaures Kali, von denen das letztere, weil es schwer löslich, sich ausscheidet [3 JCl_3 und 12 KaO geben 2 (KaO, JO_5) und 9 KaCl und KaJ]. Die Reinigung von dem Chlorkalium ist hier schwieriger, da dies Salz weniger leicht von Weingeist gelöst wird. Aus dem Gemenge von Chlorkalium und Jodkalium kann das Jod durch Chlor gefällt werden, um es wieder zu gewinnen. Substituirt man in dem II. 1. 539 beschriebenen Processe zur Bereitung des jodsauren Natrons, dem kohlensauren Natron kohlensaures Kali, so entsteht auf ähnliche Weise jodsaures Kali, welches sich bei gehöriger Concentration der Flüssigkeit ausscheidet.

Jodkalium kann durch chlorsaures Kali zu jodsaurem Kali oxydirt werden. Erhitzt man nämlich ein Gemenge aus gleichen Aequivalenten der beiden Salze bis zum Schmelzen oder trägt man in geschmolzenes chlorsaures Kali nach und nach Jodkalium in kleinen Portionen, so resultirt ein Gemenge von Chlorkalium und jodsaurem Kali. Durch wenig kaltes Wasser lässt sich der gröfste Theil des erstern Salzes entfernen, löst man dann den Rückstand in siedendem Wasser, so giebt die Lösung beim Erkalten Krystalle von jodsaurem Kali, während das noch vorhandene Chlorkalium in der Mutterlauge bleibt.

Aus der heifs bereiteten Auflösung krystallisirt das jodsaure Kali in kleinen harten glänzenden wasserfreien Krystallen. Es schmilzt in höherer Temperatur und giebt dann allen Sauerstoff aus mit Hinterlassung von Jodkalium. Mit dem Sauerstoff entweicht indess stets etwas Jod, weshalb das zurückbleibende Jodkalium alkalisch reagirt (Herzog). Ueberjodsaures Kali entsteht dabei nicht (Rammelsberg). Bei 14° C. löst sich das Salz in 13 Thln. Wasser auf; von Weingeist wird es nicht gelöst (Trennung von Jodkalium und Chlorkalium). Die wässerige Auflösung bleibt auf Zusatz von stärkeren Säuren farblos, sobald sie frei ist von Jodkalium (Seite 62); Schwefelwasserstoff zersetzt dieselbe; es entstehen Jodkalium, schwefelsaures Kali und Schwefel scheidet sich aus (Seite 60).

Nach Serullas giebt das Kali mit der Jodsäure noch ein zweifach und ein dreifach jodsaures Salz. Das zweifach jodsaure Kali erhält man, indem man zu einer heifs gesät-

tigten Auflösung des neutralen Salzes eine entsprechende Menge Jodsäure giebt. Es enthält 1 Aeq. Wasser, kann aber nach Graham durch starkes Erhitzen wasserfrei erhalten werden, bildet Säulen mit zweiflächiger Zuschärfung und bedarf 75 Thle. Wasser von 15° C. zur Auflösung. Das dreifach jodsaure Kali erhält man durch Vermischen einer heifs gesättigten Auflösung des neutralen Salzes mit einer starken Säure, z. B. mit Salpetersäure, Salzsäure oder Schwefelsäure, bei langsamem Abkühlen. Es krystallisirt in Rhomboëdern und erfordert 25 Thle. Wasser zur Auflösung. Nach Millon enthält es 1 Aeq. Wasser, wovon $^5/_6$ bei 170° entweichen, das übrige $^1/_6$ erst bei 240° C. weggeht.

Das zweifach saure Salz bildet nach Serullas zwei Doppelsalze. Eine Verbindung mit Chlorkalium, für welche er die Formel: $KaChl + KaO, 2\, JO_5$ aufgestellt hat, wird erhalten, wenn man ein wenig Salzsäure zu einer Auflösung von jodsaurem Kali setzt und die Flüssigkeit an der Luft verdunsten lässt. Das Salz bildet Krystalle, welche später an der Luft ihre Durchsichtigkeit verlieren. Nach Millon enthält es 1 Aeq. Wasser. Vom Wasser wird es zersetzt und es kann nicht durch directe Vereinigung der Bestandtheile erhalten werden. Eine andere Verbindung enthält wasserfreies zweifach schwefelsaures Kali, ist nämlich: $KaO, 2\, SO_3 + KaO, 2\, JO_5$. Man erhält dieselbe aus der Mutterlauge, welche bei der Darstellung des dreifach jodsauren Kalis, mit Hülfe von Schwefelsäure, zurückbleibt. Verdampft man diese Mutterlauge in der Wärme, so setzt sich das Salz in durchscheinenden Krystallen ab. Wie das vorige Salz wird auch dies durch Wasser zersetzt, und lässt es sich nicht direct darstellen. Nach Millon enthält es 2 Aeq. Wasser und er giebt ihm deshalb die Formel: $KaO, SO_3 + HO, JO_5$. Beim Erhitzen giebt es Jod, Sauerstoffgas und neutrales schwefelsaures Kali.

Ueberjodsaures Kali. — Formel: KaO, JO_7. — Man gewinnt das Salz auf dem bei der Ueberjodsäure (II. 1. 542) vorgezeichneten Wege, nämlich durch Auflösen von jodsaurem Kali in Kalilauge und Einleiten von Chlor in die Auflösung. Das Salz scheidet sich aus, da es schwer löslich. Es wird durch Erhitzen zerlegt in Sauerstoffgas und Jodkalium. Beim Verdampfen einer mit Kalilauge versetzten Lösung des Salzes schiefst ein basisches Salz von der Formel: $2\, KaO, JO_7$ an, das beim Erhitzen ein Gemenge von Jodkalium und Kali hinterlässt.

Bromsaures Kali. — Formel: KaO, BrO_5. — Atomgewicht oder Aequivalent: 2089 oder 167,12. — In 100: Kali 28,2, Brom-

säure 71,8. — Das bromsaure Kali wird bei der Bereitung von Bromkalium als Nebenproduct gewonnen, wie das jodsaure Kali bei der Darstellung von Jodkalium (Seite 59). Es scheidet sich beim Eintragen des Broms in concentrirte Kalilauge aus, da es schwer löslich, und kann durch Behandeln mit Weingeist und Umkrystallisiren leicht rein erhalten werden.

Die Krystallform des Salzes wird sehr verschieden angegeben; Fritzsche erhielt es stets in Formen, die dem regulären Systeme angehören. Beim Erhitzen auf 350° C. schmilzt es und Sauerstoffgas beginnt daraus langsam zu entweichen; bald aber durchzieht ein Feuerphänomen die Salzmasse und die Gasentwickelung geht in eine stürmische explosionsähnliche Zersetzung über (Rammelsberg). Es tritt hier ohne das Vorhandensein eines fremden Körpers dieselbe Erscheinung auf, welche sich bei dem Erhitzen von chlorsaurem Kali nach Zusatz von Braunstein oder Kupferoxyd zeigt (II. 1. 16). Es bedarf 16,2 Thle. Wasser von 15° C. zur Auflösung; von Weingeist wird es nicht aufgelöst.

Fritzsche hat sehr interessante Beobachtungen an dem Salze gemacht, welche bis jetzt noch nicht genügend erklärt sind. Wenn das Salz durch langsames Verdunsten einer völlig neutralen oder mit Essigsäure schwach angesäuerten Lösung erhalten wird, so decrepitiren die Krystalle beim Erhitzen auf ohngefähr 300° C. äufserst heftig, indem sie einen Gewichtsverlust von $1\frac{1}{3}$ Proc. erleiden, der sichtbar zum Theil aus Wasser besteht. Werden nun die feinen Bruchstücke in Wasser geworfen, so entwickeln sie Sauerstoffgas, das zum gröfsten Theil gelöst bleibt, wenn das Wasser kalt ist, aber aus heifsem Wasser unter Aufbrausen entweicht. Die Lösung giebt dann beim Verdampfen nur bromsaures Kali. Schiefst das Salz aus einer alkalischen Lösung an, so decrepitirt es wenig und zeigt dann in Wasser keine Sauerstoffgasentwickelung.

Cyansaures Kali. — Formel: KaO, CyO oder KaO, C_2NO. Atomgewicht oder Aequivalent: 1014,8 oder 81,18. — In 100: Kali 58, Cyansäure 42. — Die Art und Weise der Gewinnung des Salzes ist II. 1. 598 bei der Cyansäure gelehrt worden.

Es muss, nachdem es aus der weingeistigen Auflösung angeschossen, mit Weingeist ausgesüfst, dann zwischen Papier gepresst und hierauf schnell bei 100° C. oder über Schwefelsäure getrocknet werden, da es durch die Feuchtigkeit der Luft sehr leicht zersetzt wird (siehe unten). Es krystallisirt in dünnen Blättchen, schmeckt kühlend wie Salpeter und lässt sich, wie seine Berei-

tungsweise ergiebt, ohne Zersetzung schmelzen. In Wasser ist es sehr löslich; die Lösung fängt bald an, nach Ammoniak zu riechen, indem sich die Cyansäure allmälig zersetzt, und zuletzt schiefsen Krystalle von zweifach kohlensaurem Kali an. Durch Erhitzen geht diese Zersetzung sogleich vor sich. Von absolutem Alkohol wird es so gut wie nicht gelöst; heifser Weingeist löst es reichlich. Wird die concentrirte Lösung mit Essigsäure oder einer verdünnten Mineralsäure nur theilweise zersetzt, so scheidet sich cyanursaures Kali aus (Wöhler, siehe übrigens a. a. O.).

Cyanursaures Kali (Cyanurensaures Kali, Berz.). — Wird eine siedendheifs gesättigte Auflösung der Cyanursäure unvollständig mit Kali gesättigt, so scheidet sich beim Erkalten ein Salz in schwer löslichen glänzenden Würfeln aus, welchem Liebig die Formel: $KaO, 2 HO + C_6N_3O_3$ giebt. Dies Salz ist es auch, welches sich, wie beim cyansauren Kali erwähnt, beim Vermischen einer concentrirten Auflösung von cyansaurem Kali mit Essigsäure absetzt. Löst man dies Salz in Kalilauge und giebt man Alkohol zu der Auflösung, so erhält man prismatische Krystalle eines nach der Formel: $2 KaO, HO + C_6N_3O_3$ zusammengesetzten Salzes, das bei Behandlung mit Wasser in das vorige Salz und in Kalihydrat zerfällt. Welche Ansicht Berzelius über die Zusammensetzung dieser Salze hegt, ist II. 1. 612 bei der Cyanursäure ausführlich erörtert worden.

Phosphorsaures Kali. Von der Ansicht ausgehend, dass die gewöhnliche Phosphorsäure, die $_c$Phosphorsäure, eine dreibasische Säure sei, kann dieselbe drei verschiedene neutrale Salze mit Kali bilden, in denen resp. alle drei Aequivalente Base Kali sind oder 1 oder 2 Aeq. Kali durch 1 oder 2 Aeq. basisches Wasser vertreten sind (II. 1. 385).

Glüht man Phosphorsäure mit überschüssigem kohlensauren Kali, so werden durch 1 Aeq. der Säure 3 Aeq. Kohlensäure ausgetrieben, als Beweis, dass sich die Phosphorsäure hierbei mit 3 Aeq. Kali vereinigt (Mitscherlich). Löst man die Masse in Wasser auf, so liefert dieselbe beim Eindampfen kleine sehr leicht in Wasser lösliche, aber doch nicht zerfliefsliche Nadeln des Salzes: $3 KaO, {}_cPO_5$, des sogenannten basischen phosphorsauren Kalis (Graham). Durch Erhitzen von 1 Aeq. des sogenannten sauren Salzes mit 2 Aeq. kohlensaurem Kali wird dieselbe Verbindung als schmelzbare emailartige Masse erhalten.

Sättigt man, nach Berzelius, gewöhnliche Phosphorsäure mit kohlensaurem Kali, bis die Flüssigkeit anfängt, deutlich alka-

lisch zu reagiren, so giebt dieselbe beim Verdampfen unregelmäſsige Krystalle des Salzes: 2 KaO HO, $_c PO_5$, des sogenannten neutralen phosphorsauren Kalis. Nach Graham kann indess dies Salz nicht krystallisirt erhalten werden. Durch Erhitzen verliert es 1 Aeq. basisches Wasser uud wird zu 2 KaO, $_b PO_5$, das ist zu paraphosphorsaurem Kali, welches beim Auflösen in Wasser sogleich 1 Aeq. basisches Wasser aufnimmt, sich also in dieser Hinsicht ganz anders als das analoge Natronsalz verhält.

Giebt man zu einer Auflösung von kohlensaurem Kali oder zu einer Auflösung des vorigen Salzes so viel gewöhnliche Phosphorsäure, dass die Flüssigkeit Lackmuspapier röthet, so erhält man beim Verdampfen wohlausgebildete viergliedrige Krystalle des Salzes: KaO 2 HO, $_c PO_5$, des sogenannten sauren phosphorsauren Kalis. Sie schmecken sauer, röthen Lackmuspapier, jedoch so, dass die Röthung beim Trocknen verschwindet, und lösen sich leicht in Wasser. Sie halten das Wasser noch bei 204° C. zurück, verlieren es aber in höherer Temperatur, indem sie zu einem, beim Erkalten undurchsichtig werdenden Glase von: KaO, $_a PO_5$, das ist von metaphosphorsaurem Kali, schmelzen. Das letzte Salz, welches von Berzelius für eine Verbindung von 2 KaO, $_b PO_5$ mit PO_5 als Paarling betrachtet wird, ist in Wasser unlöslich, wird aber durch längere Einwirkung des Wassers zu phosphorsaurem Kali aufgelöst.

Phosphorigsaures Kali. Durch Neutralisation einer Auflösung von phosphoriger Säure mit Kali und Abdampfen erhält man einen dicken Syrup mit Andeutung von Krystallisation (H. Rose; siehe auch II. 1. Seite 364).

Unterphosphorigsaures Kali. Von der Bereitung des Salzes im Allgemeinen ist II. 1. Seite 360 die Rede gewesen.

Am bequemsten wird es nach H. Rose auf folgendem Wege erhalten. Man kocht eine weingeistige Auflösung von Kalihydrat mit Phosphor; unter Entwickelung von Phosphorwasserstoffgas entsteht eine Auflösung von unterphosphorigsaurem Kali, welche Kalihydrat im Ueberschuss enthält. Um dies zu entfernen, digerirt man die Auflösung mit zweifach kohlensaurem Kali, nachdem man dieselbe von dem ungelösten Phosphor abgegossen und im Falle sich Salz daraus abscheiden sollte, mit Weingeist bis zur Wiederauflösung verdünnt hat. Das zweifach kohlensaure Kali giebt mit dem Kalihydrat einfach kohlensaures Kali, welches sich als concentrirte wässerige Lösung aus der weingeistigen Flüssigkeit ablagert. Man decanthirt die letztere und destillirt den

Weingeist ab, wo eine äufserst leicht zerfliefsliche Salzmasse von dem Unterphosphorigsäure-Salze zurückbleibt (s. ferner a. a. O.).

Borsaures Kali. Das neutrale Salz: KaO, BO_3 wird durch Zusammenschmelzen von gleichen Aequivalenten Borsäure mit kohlensaurem Kali erhalten. Wendet man die Borsäure nicht wasserfrei (verglast) an, so bläht sich die Masse beim Schmelzen so auf, dass sie über den Tiegel steigt. Das Salz reagirt alkalisch und ist in Wasser sehr leicht löslich. Die Lösung giebt beim Verdampfen Andeutung von Krystallisation, nimmt indess, sowie das trockne Salz selbst, Kohlensäure aus der Luft auf, bis ein Gemenge von kohlensaurem Kali und zweifach borsaurem Kali entstanden ist (Berzelius).

Wird eine heifse Auflösung von kohlensaurem Kali mit Borsäure genau neutralisirt oder übersättigt, so giebt dieselbe beim Erkalten prismatische rectanguläre Tafeln oder rhombische flache sehr glänzende Tafeln, welche der Formel: KaO, 6 BO_3 + 10 aq. entsprechen, also sechsfach borsaures Kali sind. Dasselbe löst sich in kaltem Wasser wenig auf, mehr in kochendem, reagirt völlig neutral oder leicht alkalisch (Berzelius, Laurent).

Giebt man zu einer mit Borsäure genau neutralisirten heifsen Auflösung von kohlensaurem Kali Kalilauge bis zur alkalischen Reaction, so erhält man beim Abdampfen zuerst eine Krystallrinde des vorigen Salzes, aus der Mutterlauge dann aber sechsseitige Prismen, selten spitze Rhomboëder oder sechsseitige Doppelpyramiden, von zweifach borsaurem Kali mit 5 Aeq. Wasser: KaO, 2 BO_3 + 5 aq. (Laurent). Das Salz ist alkalisch, löst sich leicht in Wasser und schmilzt beim Erhitzen unter Aufblähen wie Borax. Der Wassergehalt entspricht dem des octaëdrischen Borax, aber die Krystallform beider Salze ist ganz verschieden. Berzelius giebt den Wassergehalt zu 8 Aeq. an.

Bisweilen schiefst aus der erwähnten alkalischen Lösung ein Salz in kleinen vierseitigen vierflächig zugespitzten Prismen an, welches nach Laurent: KaO, 3 BO_3 + 8 aq., also dreifach borsaures Kali ist.

Kieselsaures Kali. Kieselerde und Kalihydrat oder kohlensaures Kali lassen sich in den verschiedensten Verhältnissen zusammenschmelzen, indess kann die Kieselsäure nur so viel Kohlensäure deplaciren, dass deren Sauerstoffgehalt dem ihrigen gleich ist. Giebt man der Kieselsäure die Formel: SiO_3, so entsteht hierbei also die Verbindung: 3 KaO, 2 SiO_3, giebt man ihr

die Formel: SiO_2, so treibt 1 Aeq. Kieselsäure 1 Aeq. Kohlensäure aus und es entsteht KaO, SiO_2 (H. Rose). Ist das Kali in geringerer Menge vorhanden, so wird die Masse schwieriger schmelzbar und zwar um so schwieriger, je mehr die Kieselsäure überwiegt.

Die sogenannte Kieselfeuchtigkeit (*Liquor silicum*) wird erhalten durch Zusammenschmelzen von 3 oder 4 Thln. kohlensaurem Kali (gereinigter Pottasche) mit einem Theil Quarzpulver oder weifsen Sand. Die geschmolzene Masse giebt beim Behandeln mit Wasser eine syrupdicke Auflösung, welche als Reagens, besonders zur Scheidung der Thonerde von der Phosphorsäure, benutzt wird. Erdsalze fällen nämlich aus dieser Lösung unlösliche kieselsaure Erden.

Das Wasserglas ist ein weniger basisches kieselsaures Kali, das man nach Fuchs auf folgende Weise erhält: Man schmilzt 10 Thle. kohlensaures Kali, 15 Thle. Quarzpulver und 1 Thl. Kohlenpulver in einem feuerfesten Tiegel so lange zusammen, bis die Masse ruhig fliefst. Die zugesetzte Kohle befördert die Zersetzung des kohlensauren Kalis. Die geschmolzene Masse löst sich bei anhaltendem Kochen in Wasser und giebt damit eine syrupdicke Flüssigkeit, welche, auf Holz oder Zeug gestrichen, zu einem glasigen firnissartigen Ueberzuge eintrocknet und welche deshalb, gemengt mit Kreide oder einem andern Pulver, zu einem Feuer abhaltenden Anstriche benutzt werden kann. Nimmt man Pottasche zur Darstellung des Wasserglases, so muss die geschmolzene Masse zerstofsen einige Wochen der Luft ausgesetzt und dann mit kaltem Wasser abgewaschen werden, um die fremden Salze zu entfernen. Die Decorationen des Münchener Hoftheaters haben nach Fuchs' Vorschlag einen Ueberzug von Wasserglas erhalten.

In Verbindung mit anderen Silicaten bildet das Kalisilicat eine Reihe ausgezeichneter Mineralien, so den Feldspath, Apophyllit, Glimmer, von denen die wichtigeren bei den Thonerdesilicaten näher betrachtet werden sollen.

Natrium.

Syn.: Sodium (der Franzosen und Engländer). — Zeichen: Na. — Atomgewicht oder Aequivalent: 290 oder 23,2 — 289,729 oder 23,3 Berzelius' Lehrbuch, 5te Aufl. III. S. 1229 — 287,18 Pelouze). —

Das Natrium kommt in der Natur mit Chlor zu Chlornatrium (Kochsalz) verbunden in aufserordentlicher Menge und ungemein verbreitet vor. Sein basisches Oxyd, das Natron, findet sich, wie das Kali, als Silicat in sehr vielen und ausgezeichneten Mineralien, und wird aufserdem in Verbindung mit verschiedenen anderen Säuren angetroffen. Aus dem Kochsalz und den natronhaltigen Mineralien gelangen die Natriumverbindungen in die Pflanzen und aus den Pflanzen in den thierischen Körper, worin sie in bei weitem gröfserer Menge zurückgehalten werden, als die Kaliumverbindungen. Wegen des ausgedehnten und so reichlichen Vorkommens einer leichtlöslichen Natriumverbindung, des Kochsalzes, für welche sich, in Rücksicht auf die Menge, keine entsprechende lösliche Kaliumverbindung in der Natur findet, sind die Quellen zu den Natriumverbindungen leichter zugänglich als die zu den Kaliumverbindungen (siehe ferner unten: Natron, Kochsalz, Soda).

Davy erhielt das Natrium durch Zersetzung von Natronhydrat mittelst der Volta'schen Säule sogleich nach der Entdeckung des Kaliums. Jetzt wird das Metall ganz auf dieselbe Weise aus kohlensaurem Natron dargestellt, nach welcher man das Kalium aus kohlensaurem Kali bereitet. Die Darstellung ist leichter, weil die Zersetzung des Natrons leichter erfolgt und weil das Natrium nicht mit Kohlenoxydgas eine Verbindung eingeht. Ein kohlenhaltiges kohlensaures Natron erhält man durch Glühen von essigsaurem Natron. Schödler empfiehlt 1 Pfd. kohlensaures Natron (3 Pfd. essigsaurem Natron entsprechend) mit $\frac{1}{4}$ Pfd. feinem Kohlenpulver recht innig zu mischen und dann noch $\frac{1}{2}$ Pfd. gröber gepulverte Kohle zuzusetzen. Man kann in dem bei der Bereitung des Kaliums beschriebenen Apparate 4 bis 5 Unzen Natrium aus diesem Gemenge erhalten.

Das Natrium ist silberweifs, stark glänzend, und besitzt bei 15° C. das specif. Gewicht von 0,972 (Gay-Lussac und Thénard). Es ist bei gewöhnlicher Temperatur so weich, dass es

sich leicht mit dem Messer schneiden und mit den Fingern zusammendrücken lässt, und schmilzt bei 90° C. Es verdampft nach Mitscherlich in farblosen Dämpfen, etwas leichter als das Kalium. An der Luft oxydirt es sich sehr leicht, jedoch nicht so schnell als das Kalium; bis fast zum Glühen erhitzt, entzündet es sich und brennt mit gelber Flamme. Auf Wasser geworfen wird es mit grofser Lebhaftigkeit oxydirt, es wird Wasserstoffgas frei und man erhält eine alkalische Auflösung von Natron. Entzündung erfolgt hierbei nicht. Ist aber die Temperatur des Wassers höher als 60° C. oder wird das Wasser, durch Auflösen von arabischem Gummi in demselben, zähflüssig gemacht, wo dann das Metall genöthigt ist, länger an einer Stelle zu bleiben, und die freiwerdende Wärme nicht so schnell abgeleitet werden kann, so erfolgt Entzündung, ebenso, wenn man die Oberfläche des Wassers mit Fliefspapier belegt und auf dies das Metall wirft.

Verbindungen des Natriums.

Das Natrium zeigt in seinem chemischen Verhalten die gröfste Aehnlichkeit mit dem Kalium, und seine Verbindungen werden deshalb im Allgemeinen ganz auf demselben Wege erhalten, auf dem man zu den entsprechenden Kaliumverbindungen gelangt.

Mit Sauerstoff bildet das Natrium, wie das Kalium, ein Suboxyd, ein basisches Oxyd (das Natron), und ein Superoxyd.

Natriumsuboxyd. Wird wie das Kaliumsuboxyd erhalten (Seite 36), und gleicht diesem im Allgemeinen völlig.

Natron. Natriumoxyd; *Soda* der Engländer, *Soude* der Franzosen. — Formel: NaO. — Atomgewicht oder Aequivalent: 390 oder 31,2. — In 100: Natrium 74,36, Sauerstoff 25,64. — Das Natron findet sich in der Natur als kieselsaures Natron in Verbindung mit anderen Silicaten in verschiedenen, sehr ausgezeichneten Mineralien, so in Albit (10% Natron) Analcim (14%) Natrolith (16%) Oligoklas (9%) Sodalith (25%) *) und kommt in Verbindung mit Borsäure (natürlicher Borax), mit Kohlensäure (natürliche Soda und Trona), mit Salpetersäure (Chilisalpeter) und mit Schwefelsäure (natürliches Glaubersalz und Glauberit) vor. Mit dem Kali gelangt stets auch Natron in die Pflanzen, und die Pflanzen, welche

*) Die Zusammensetzung der wichtigeren siehe bei kieselsaurer Thonerde.

auf einem Boden wachsen, der reich ist an Natriumverbindungen, nehmen vorzugsweise Natron und Kochsalz auf (Strandpflanzen, Seepflanzen). Durch die Pflanzennahrung kommen Natronverbindungen in den thierischen Körper, und sie werden in diesem, wie schon oben erwähnt, in gröfserer Menge zurückbehalten, als die Kaliumverbindungen.

Wenn man das Natron auf nassem Wege aus seinen Verbindungen ausscheidet, so erhält man dasselbe stets als Hydrat (Seite 37); das wasserfreie Oxyd kann nur mit Hülfe von Natrium, und zwar auf demselben Wege dargestellt werden, auf welchem man das Kali gewinnt, es gleicht diesem in den meisten Eigenschaften (siehe daher Kali).

Natronhydrat. Aetznatron. — Formel: NaO, HO. — Atomgewicht oder Aequivalent: 502,5 oder 40,2. — In 100: Natron 77,62, Wasser 22,38.

Das Aetznatron und die Natronlauge werden aus kohlensaurem Natron, mit Hülfe von gebranntem Kalk, ganz auf dieselbe Weise dargestellt wie das Aetzkali und die Kalilauge aus kohlensaurem Kali; es kann daher ganz auf Seite 37 verwiesen werden. Wenn man krystallisirtes kohlensaures Natron zur Darstellung des Aetznatrons benutzt, so hat man zu beachten, dass dasselbe nur ohngefähr 37 Proc. kohlensaures Natron enthält, dass man es also nur etwa in 4 bis 5 Thln. Wasser aufzulösen braucht und dass man weniger Kalk nöthig hat.

Im Grofsen bereitet man die Natronlauge aus der gereinigten Soda oder aus einem Auszuge der rohen Soda, in welcher neben kohlensaurem Natron noch, mehr oder weniger, schwefelsaures Natron und Chlornatrium enthalten sind. Bei starker Concentration dieser unreinen Natronlauge scheiden sich die fremden Salze aus und sie können auf diese Weise entfernt werden.

Die Eigenschaften des Natronhydrats sind im Allgemeinen die des Kalihydrats. Es ist eine weifse krystallinische Masse, die an der Luft anfangs Feuchtigkeit anzieht, bald aber durch Aufnahme von Kohlensäure wieder fest wird. Es wirkt sehr ätzend, und zeigt die Eigenschaften, welche man alkalische nennt, in hohem Grade. Es ist schmelzbar und nicht ganz so flüchtig als das Kalihydrat. Die Eigenschaften der Natronlauge sind ebenfalls im Allgemeinen ganz die der Kalilauge. Für die allermeisten Anwendungen können Aetznatron und Natronlauge für Aetzkali und Kalilauge genommen werden; nur der Preis wird daher über die Anwendung jener oder dieser entscheiden. Die folgende Tabelle

von Dalton zeigt den Gehalt an Natron in der Natronlauge bei verschiedenen specifischen Gewichten.

Tabelle über den Gehalt der Natronlauge an Natron bei verschiedenen specif. Gewichten, von Dalton.

Specif. Gewicht	Procente Natron	Specif. Gewicht	Procente Natron
2,00	77,8	1,40	29,0
1,85	63,6	1,36	26,0
1,72	53,8	1,32	23,0
1,63	46,6	1,29	19,0
1,56	41,2	1,23	16,0
1,50	36,8	1,18	13,0
1,47	34,0	1,12	9,0
1,44	31,0	1,06	4,7

Die Prüfung des Natronhydrats und der Natronlauge ist wie die des Kalihydrats und der Kalilauge (Seite 41).

Das Natron unterscheidet sich vom Kali und anderen Basen besonders dadurch, dass seine Salze, mit Ausnahme des antimonsauren Natrons, sämmtlich in Wasser auflöslich sind, dass es daher nicht durch Weinsäure, Platinlösung und die meisten anderen Reagentien gefällt wird; ferner dadurch, dass es mit Schwefelsäure ein Salz giebt, welches in langen Säulen krystallisirt, die leicht verwittern, dass es mit Kohlensäure ebenfalls ein leicht verwitterndes Salz bildet und endlich, dass es, so wie auch seine Salze, die Löthrohrflamme gelb färbt. In vollkommen neutralen oder schwach alkalischen Lösungen der Natronsalze bringt antimonsaures Kali einen Niederschlag von antimonsaurem Natron hervor, da indess auch die alkalischen Erden, die Erden und Metalloxyde dadurch gefällt werden, so muss man dieselben entfernt haben, ehe man zu dieser Prüfung auf Natron schreiten kann.

Natriumsuperoxyd wird wie Kaliumsuperoxyd dargestellt, dem es völlig gleicht, hat aber nach Thénard die Formel: Na_2O_3, nach Millon: NaO_2. (?)

Amidnatrium: NaH_2N, und Stickstoffnatrium: Na_3N, werden genau wie die analogen Kaliumverbindungen erhalten und gleichen diesen so vollkommen, dass dem Seite 44 und 45 Gesagten hier nichts hinzugefügt zu werden braucht.

Schwefelnatrium. Von den Verbindungen des Natriums mit Schwefel ist nur das Sulphuret: Na S, genau untersucht. Es wird ganz wie das analoge Kaliumsulphuret gewonnen (S. 47).

Die Zersetzung des schwefelsauren Natrons durch Kohle beim Glühen erfolgt leichter als die des schwefelsauren Kalis. Wird eine wässerige Lösung des Sulphurets in einer sauerstoffgasfreien Atmosphäre verdampft, so erhält man Krystalle, welche nach der Formel: $NaS + 9$ aq. zusammengesetzt sind.

Es ist wahrscheinlich, um nicht zu sagen gewiss, dass auch den anderen Schweflungsstufen des Kaliums analoge Schweflungsstufen des Natriums existiren, und dass dieselben auf gleichen Wegen zu erhalten stehen.

Durch Zusammenschmelzen von Natronhydrat oder kohlensaurem Natron mit Schwefel erhält man die Natronschwefelleber, welche ganz der Kalischwefelleber gleicht und wie diese benutzt werden kann.

Selennatrium und Phosphornatrium gleichen den entsprechenden Kaliumverbindungen und werden wie diese dargestellt.

Chlornatrium. Kochsalz. *Chloretum Natrii, Natrium chloratum.* — Formel: NaChl. — Atomgewicht oder Aequivalent: 733,2 oder 58,66. — In 100: Natrium 39,55 Chlor 60,45 — Natrium verbrennt in Chlorgas zu Chlornatrium. — Sehr rein erhält man das Salz durch Neutralisation von kohlensaurem Natron mit Salzsäure und Verdampfen. —

Das Chlornatrium findet sich in unermesslicher Menge in der Natur. Das Meerwasser enthält 2,7 Procent desselben. Aus dieser Quelle wird es in den wärmeren Klimaten, z. B. zu St. Ubes in Portugal, an der Küste des mittelländischen Meeres, bei Marseille und an anderen Orten, wo die freiwillige Verdunstung rasch erfolgt, in grofser Menge gewonnen. Man hält das Meerwasser in flachen Gruben zurück, auf der Oberfläche bildet sich im Verlaufe der Verdunstung eine Salzrinde, welche man zerstöfst und herausharkt. Auch künstlich, in Pfannen, wird das Meerwasser, unter Anwendung von werthlosem Kohlenklein, in einigen Gegenden an der englischen Küste verdampft, indess mehr, um aus demselben die Bitterlauge (Mutterlauge) zu erhalten, als des Kochsalzes wegen. Man verdampft nämlich nicht zur Trockne, sondern zieht die Mutterlauge, wenn sich der gröfste Theil des Kochsalzes ausgeschieden hat, aus der Pfanne ab. Diese Mutterlauge (Bitterlauge) enthält Bittersalz und andere Magnesiasalze und ist die Quelle von einem grofsen Theile des in den Handel kommenden Epsomsalzes (Bittersalzes) und anderer Magnesia-Präparate.

(Siehe auch II. 1. 517 die Anmerkung.) Das unreine aus dem Meerwasser erhaltene Kochsalz kommt als Seesalz in den Officinen vor und wird zu Bädern benutzt.

Eine andere unerschöpfliche Quelle von Kochsalz sind die Lager von Steinsalz oder *Sal Gemmae*, welche in einigen Gebirgsformationen angetroffen werden. Es scheint, dass diese Lager in Salzseen, welche keinen Abfluss hatten, entstanden sind. Durch fortwährenden Zufluss von Salzwasser, aus Flüssen, gespeist, wurde in Folge der Verdunstung das Wasser dieser Seen so mit Kochsalz beladen, dass auf dem Boden derselben eine Ablagerung von Salz erfolgte. Das Steinsalz ist bisweilen für die gewöhnlichen Anwendungen hinreichend rein (Steinsalz von Wieliczka), häufig aber ist es röthlich oder braun von Thon gefärbt und muss deshalb durch Auflösen, Klären und Abdampfen gereinigt werden. Anstatt einen Schacht bis zu dem Steinlager zu senken, bohrt man häufig ein, mehrere Zoll weites, Bohrloch, hängt in dasselbe ein kupfernes Rohr mit einer Saugpumpe und leitet in den zwischen der Wand des Bohrloches und des Kupferrohrs bleibenden Raum Wasser, welches durch Auflösen von Salz aus dem Steinlager zu Salzsoole wird, die, je nach dem verschiedenen specif. Gewichte, verschieden hoch im Kupferrohre durch das Wasser in die Höhe gedrückt, dann ausgepumpt und verdampft wird.

Auf ähnliche Weise entstehen die natürlichen Salzquellen, die Salzsoolen. Unterirdische süfse Wasser dringen zu dem Salzlager, sättigen sich hier mit Salz und gelangen, entweder fast gesättigt oder durch süfse Wasser verdünnt bis an die Oberfläche, oder mehr oder weniger nahe zur Oberfläche der Erde, wo man sie dann aus sogenannten Soolbrunnen heraufpumpt. Die Concentration der Salzsoole nennt man ihre Löthigkeit; 25löthige Soole ist eine solche, welche in 100 Lothen 25 Loth enthält. Einige Soolen haben diese bedeutende Löthigkeit, so z. B. die Soolen von Lüneburg, Reichenhall, Dürrheim; die Soole von Halle ist 14 bis 19löthig, die von Salza bei Schönebeck 11löthig, die von Dürrenberg 7löthig, die von Artern 3löthig. Da 100 Thle. Wasser 36 Thle. Kochsalz auflösen, so ist die gesättigte Soole $6\frac{1}{2}$löthig. Nach Mitscherlich (Lehrbuch) enthielt die Soole von Salza im Jahre 1815 in 100 Theilen:

Chlornatrium	9,623
Schwefelsaures Natron . . .	0,249
Schwefelsaure Talkerde . . .	0,012
» Kalkerde . . .	0,339
Chlormagnesium	0,083
Kohlensaure Kalkerde . . .	0,026
Kohlensaures Eisenoxydul . .	0,001
Schwefelsaures Kali	0,014
Chlorkalium	0,007
Harzige Theile	0,001.

Die Zusammensetzung anderer Salzsoolen ist im Allgemeinen qualitativ dieselbe, nur die Quantität der einzelnen Bestandtheile ist verschieden. Sehr viele enthalten geringe Mengen von Brom- und Jodverbindungen. Die an Kochsalz ärmeren Soolen werden vor dem Verdampfen gradirt, das heifst, man pumpt sie in Reservoirs, welche über Wänden von Schwarzdorn stehen, und lässt sie aus diesen, je nach dem die Luft trocken oder feucht ist, in gröfserer oder geringerer Menge über die Dornen tröpfeln, wobei sie durch Verdunstung des Wassers concentrirter werden. Das Gradiren wird, wenn nöthig, 2 bis 3mal wiederholt. Auf den Dornen setzen sich Gyps, kohlensaurer Kalk und Eisenoxydhydrat ab. Die gradirte Soole wird dann in flachen Pfannen von Eisenblech verdampft, bei einer gewissen Concentration scheiden sich Gyps und Glaubersalz aus, letzteres, weil das in Auflösung bleibende Kochsalz sein Auflösungswasser in Beschlag nimmt, sie werden theils mit Krücken herausgeharkt, theils brennen sie am Boden der Pfanne auf und bilden den Pfannenstein, welcher auf Glaubersalz verarbeitet wird. Dieser erste Theil des Versiedens der Soole wird das Stören genannt. Wenn sich auf der Oberfläche der verdampfenden Soole eine Rinde von Kochsalz zeigt, wird das Feuer gemäfsigt, um grofse Krystalle zu erhalten. Das sich ausscheidende Kochsalz wirft man hinter die Klappen des über der Pfanne befindlichen hölzernen Brodenfanges, damit die ablaufende Flüssigkeit in die Pfanne zurückfliefse. Dieser Theil des Versiedens heifst das Soggen. Das Salz wird dann, auf Hürden ausgebreitet, in der Trockenstube getrocknet, und als Soolsalz in den Handel gebracht. Die Mutterlauge, welche nach dem Abscheiden des Salzes in der Pfanne bleibt, enthält neben Kochsalz vorzüglich Chlormagnesium, schwefelsaure Magnesia und die in geringerer Menge in der Soole verhandenen leicht löslichen Salze, z. B. auch die Brom- und Jodverbindungen.

Das gewöhnliche Kochsalz des Handels enthält immer grö-

ſsere oder geringere Menge von Chlormagnesium, oder Chlorcalcium, wovon es feucht erscheint. Durch Glühen wird das Chlormagnesium zersetzt, und man kann sich daher durch Glühen des gewöhnlichen Kochsalzes, Auflösen in Wasser und Abdampfen zur Krystallisation ein reineres Salz bereiten.

Das Chlornatrium krystallisirt aus seiner Auflösung in Wasser in Würfeln, welche, treppenförmig über einander gereiht, gewöhnlich kleine Trichter bilden; aus seiner Auflösung in Harn und in Flüssigkeiten, welche phosphorsaure Salze enthalten, schieſst es in Octaëdern an. Die Krystalle sind wasserfrei, enthalten aber zwischen den Lamellen etwas Wasser eingeschlossen, weshalb sie beim Erhitzen zerspringen (decrepitiren). Das specif. Gewicht ist 2,15.

Ueber die Löslichkeit des Kochsalzes in Wasser liegen zahlreiche Untersuchungen vor, deren Resultate in der folgende Tabelle zusammengestellt sind.

100 Wasser lösen auf Kochsalz:

Temperatur.	nach Poggiale.	Unger.	Gay-Lussac.	Karsten.	Kopp.
C — 15° C.	32,73	—	—	—	—
— 10	33,49	—	—	—	—
— 5	34,22	—	—	—	—
0	35,52	—	—	—	—
+ 1	—	36,1	—	—	—
5	35,63	—	—	—	—
9	35,74	—	—	—	—
14	35,87	—	36	—	—
18,75	—	—	—	36,5	—
25	36,13	—	—	—	35,7
40	36,64	—	—	—	—
60	37,25	—	37	—	—
70	37,88	—	—	—	—
80	38,22	—	—	—	—
90	38,87	—	—	—	—
100	39,61	39	—	—	—
109,7	40,35	—	40,3	—	—

Nach den Versuchen von Fuchs ist das Chlornatrium in gleichem Grade in heiſsem und kaltem Wasser auflöslich; 1 Thl. des Salzes erfordert nach demselben nämlich 2,7 Thle. Wasser zur Auflösung, oder 100 Thle. Wasser lösen 37 Thle. des Salzes auf.

Die Zusammensetzung einer solchen Auflösung entspricht genau 1 Aeq. Chlornatrium auf 18 Aeq. Wasser.

Lässt man eine gesättigte Auflösung in niederer Temperatur stehen, nicht über — 10° C., so erhält man daraus grofse sechsseitige Tafeln, welche nach Fuchs 6 Aeq., nach Mitscherlich 4 Aeq. Wasser enthalten. Ueber — 10° C. werden dieselben zersetzt, es entsteht ein Haufwerk kleiner Würfel und das Wasser scheidet sich aus. In rectificirtem Weingeist löst sich das Chlornatrium ziemlich reichlich, in Alkohol sehr wenig auf. Reines Chlornatrium besitzt einen angenehm salzigen Geschmack und zerfliefst nur in feuchter Luft; das gewöhnliche Kochsalz besitzt von Magnesiaverbindungen oft einen bitterlichen Geschmack und ist von diesen stets feucht. In starker Rothglühhitze schmilzt das Salz, in höherer Temperatur verdampft es.

Aufser als Würze der Speisen wird das Kochsalz zur Darstellung von Salzsäure, von Chlor, von Glaubersalz, von kohlensaurem Natron in enormer Menge angewandt. Glüht man es mit Thon, welcher Eisenoxyd enthält, so bildet der Sauerstoff dieses Oxydes mit dem Natrium Natron, und das Eisen mit dem Chlor Eisenchlorid, welches sich verflüchtigt. Auf diese Zersetzung gründet sich eine Methode des Glasirens der Töpferwaaren. Man wirft nämlich Kochsalz in den Feuerraum des Ofens, es wird hier verdampft, verdichtet sich auf der Oberfläche der Geschirre und bewirkt die Verglasung derselben, welche von der Bildung von Salzsäure und Eisenchlorid begleitet ist. Die Zersetzung wird durch die Gegenwart von Wasserdämpfen unterstützt, denn treffen Wasserdämpfe mit Kochsalz in hoher Temperatur zusammen, so entstehen Salzsäure und Natron.

Mit Schwefelsäure bildet das Chlornatrium eine Verbindung, welche wie die analoge Kaliumverbindung zu erhalten steht und auch deren Eigenschaften besitzt.

Bromnatrium. — Formel: Na Br. — Atomgewicht oder Aequivalent: 1290 oder 103,2. — In 100: Natrium 22,5 Brom 77,5, so wie auch

Jodnatrium. — Formel: NaJ. — Atomgewicht oder Aequivalent: 1875,5 oder 150. — In 100: Natrium 15,47, Jod 84,53. Werden genau wie die entsprechenden Kaliumverbindungen dargestellt (Seite 63 und 55). Bemerkenswerth ist, dass beide Salze, wenn ihre Lösungen bei gewöhnlicher Temperatur verdampft werden, schiefe rhombische Säulen geben, welche 4 Aeq. Wasser enthal-

ten, dass sie sich also schon bei gewöhnlicher Temperatur so verhalten wie das Chlornatrium bei — 10° C. Aus der heifsen Auflösung erhält man wasserfreie Würfel.

Fluornatrium. Formel: Na Fl. — Atomgewicht oder Aequivalent: 523,8 oder 41,9. In 100: Natrium 55,4, Fluor 44,6. Das Salz wird wie das entsprechende Kaliumsalz durch Neutralisiren von Flusssäure mit kohlensaurem Natron und Abdampfen der Lösung in Gefäfsen von Silber oder Platin erhalten. Bei langsamem Abdampfen schiefst dasselbe in Würfeln an, bei raschem Verdampfen entsteht an der Oberfläche der Lösung eine Salzkruste. Es ist schwer schmelzbar, löst sich in kochendem Wasser nicht mehr als in kaltem und zwar ist es ziemlich schwerlöslich; 1 Thl. erfordert 25 Thle. Wasser. Wird es nicht in sehr feines Pulver verwandelt, so erfolgt die Auflösung äufserst langsam (Berzelius).

Fluorwasserstoff-Fluornatrium. Saures Fluornatrium. — Formel: Na Fl, H Fl. — Wird durch Uebersättigen einer Lösung des neutralen Salzes mit Flusssäure und Abdampfen der Lösung erhalten. Es ist in kaltem Wasser ziemlich schwer löslich, viel leichter löslich in kochendem, so dass eine siedendheifs gesättigte Auflösung beim Erkalten kleine Krystalle absetzt. Bei langsamem Abdampfen erhält man regelmäfsige rhomboëdrische Krystalle. Die Krystalle geben beim Erhitzen Flusssäure aus, und werden milchweiss, ohne die Form zu verlieren (Berzelius).

Eine Verbindung von Fluornatrium mit Borsäure nach der Formel: 3 Na Fl + H O, B O_3 zusammengesetzt, wird durch Auflösen der beiden Bestandtheile in dem betreffenden Verhältnisse und Abdampfen der Lösung in kleinen rhomboidalen Krystallen erhalten (Berzelius).

Borfluornatrium: Na Fl, B Fl_3, wird durch Vereinigung von Fluornatrium mit Borfluorwasserstoffsäure gewonnen. Es schiefst beim Erkalten seiner Lösung in grofsen wasserfreien Prismen an, schmeckt bitter säuerlich und röthet Lackmuspapier. Von Wasser wird es reichlich, von Weingeist in geringer Menge aufgelöst (Berzelius).

Kieselfluornatrium: 3 Na Fl, 2 Si Fl_3, wird genau wie das Kaliumsalz erhalten, dem es im Aeufseren völlig gleicht. Es scheidet sich in gröfseren Körnern aus, sinkt leichter zu Boden und spielt nicht mit Regenbogenfarben. Ohngeachtet der gelatinösen Beschaffenheit, welche es im feuchten Zustande besitzt, erscheint es doch krystallisirt unter dem Mikroskope, wodurch es

sich vom Kaliumsalze unterscheidet. Es ist in Wasser leichter löslich als das Kaliumsalz, und zwar auch mehr in kochendem als kaltem. Eine kochend heifs gesättigte Lösung giebt es beim Verdampfen in kleinen glänzenden sechsseitigen Prismen mit geraden angesetzten Endflächen. Es ist wasserfrei, schmilzt vor dem Glühen und entlässt Fluorkiesel leichter als das Kaliumsalz (Berzelius).

Cyannatrium. Na Cy. — Das Salz kann genau wie das analoge Kaliumsalz dargestellt werden und gleicht diesem im Allgemeinen. Da das Natriumeisencyanür nicht Handelsartikel ist wie das Kaliumeisencyanür, so wird die von Wiggers empfohlene Darstellungsmethode in der Regel die bequemste sein. Regelmäfsige Krystalle sind schwierig zu erhalten.

Rhodannatrium. Sulphocyannatrium: Na Rn oder Na Csy oder Na C_2 N S_2. — Das Salz kann aus dem Natriumeisencyanür auf gleiche Weise wie das Kaliumsalz aus dem Kaliumeisencyanür dargestellt werden, aber aus den beim Cyannatrium gegebenen Gründen wird es meistens am bequemsten sein, dasselbe durch Neutralisiren von Rhodanwasserstoffsäure (II. 1. 620) mit kohlensaurem Natron, Abdampfen u. s. w. zu bereiten. Da sich nach Wiggers eine concentrirte Auflösung von 1 Aeq. Cyankalium beim Kochen mit 2 Aeq. Schwefel, durch Aufnahme des Schwefels in eine Rhodankaliumlösung verwandelt, so wird auf gleiche Weise auch wohl die Bildung des Rhodannatriums gelingen. — Das Salz ist wasserfrei, löslich in Wasser und Weingeist und wird am besten wie das Kaliumsalz aus der weingeistigen Lösung krystallisirt.

Mellannatrium: Na C_6 N_4; erhält man nach Liebig am besten durch Behandeln von Mellanbarium mit kohlensaurem Natron. Es krystallisirt in wasserhaltigen, weifsen seideglänzenden Nadeln, welche sich leicht in Wasser und nicht in Alkohol lösen.

Schwefelsaures Natron. *Natrum sulphuricum.* Wasserfrei. — Formel: NaO, SO_3. — Atomgewicht oder Aequivalent: 890,0 oder 71,2. — In 100: Natron 43,82, Schwefelsäure 56,18. Krystallisirt, wasserhaltig. — *Natrum sulphuricum cryst.*, Glaubersalz. *Sal mirabile Glauberi.* — Formel: Na O, S O_3 + 10 aq. — Atomgewicht und Aequivalent: 2015,0 oder 161,2. — In 100: Natron 19,36, Schwefelsäure 24,81, Wasser 55,83.

In der Natur findet sich das Glaubersalz krystallisirt, wasserfrei als Thenardit, in Verbindung mit Gyps als Glauberit, auch hie und da efflorescirt; ferner in bedeutender Menge in dem Was-

ser einiger Seen Russlands, in vielen Mineralwässern, so in dem Carlsbader und Püllnaer Wasser und in den meisten Salzsoolen. Es wird häufig als Nebenproduct gewonnen; so bei der Bereitung der Salzsäure aus Kochsalz und Schwefelsäure (II. 1. 435 und 442); bei der Darstellung der Salpetersäure aus Chilisalpeter und Schwefelsäure (II. 1. 122) bei der Fabrikation des Salmiaks (siehe diesen); bei der Darstellung der *Magnesia alba* der Officinen aus schwefelsaurer Magnesia und kohlensaurem Natron. Sehr bedeutende Quantitäten erhält man aus dem Pfannenstein und aus der Mutterlauge der Salinen (Seite 150). Der Pfannenstein, im Wesentlichen ein Gemisch aus Gyps und schwefelsaurem Natron, wird mit Wasser ausgelaugt und die Lauge zur Krystallisation verdampft. Aus der Mutterlauge der Salinen krystallisirt in sehr niederer Temperatur, während des Winters, Glaubersalz aus, welches theils in derselben schon gebildet enthalten ist, theils durch wechselseitige Zerlegung des darin vorkommenden Kochsalzes und der schwefelsauren Magnesia erst entsteht. Löst man nämlich Chlornatrium und schwefelsaure Magnesia gemeinschaftlich in Wasser auf, so krystallisirt aus der Auflösung, bei Winterkälte, schwefelsaures Natron, und es bleibt Chlormagnesium in der Lauge zurück (MgO, SO_3 und $NaChl$ geben NaO, SO_3 und $MgChl$). Grofse Mengen von schwefelsaurem Natron werden behufs der Sodafabrikation dargestellt (siehe unten Soda). Durch Umkrystallisiren des käuflichen Salzes kann man ein ganz reines Salz erhalten.

Aus der wässerigen Lösung des schwefelsauren Natrons erhält man bei gewöhnlicher Temperatur grofse farblose oft gestreifte Säulen, welche einen kühlenden bittern Geschmack besitzen und 10 Aeq. Wasser enthalten (Glaubersalzkrystalle). Sie schmelzen bei wenig erhöhter Temperatur (33° C.) in ihrem Krystallwasser zu einer klaren Flüssigkeit, aus welcher sich bei stärkerem Erwärmen wasserfreies Salz niederschlägt. An trockner Luft verwittern sie. Das an der Luft zerfallene Salz ist als *Natrum sulphuricum dilapsum, seu siccum* officinell. Aus einer übersättigten Auflösung setzen sich unterhalb 12° C. bisweilen Krystalle ab, welche eine andere Gestalt als die Glaubersalzkrystalle haben, auch härter als diese sind, sie enthalten 8 Aeq. Wasser. Erwärmt man die Flüssigkeit mit den Krystallen über + 15° C oder berührt man die Krystalle, so werden sie, unter beträchlicher Temperaturerhöhung, milchweifs, indem sie sich in ein Gemenge von wasserfreiem Salz und gewöhnlichem Glaubersalz (mit 10 Aeq.

Wasser) verwandeln. Erhält man eine gesättigte Auflösung des schwefelsauren Natrons bei einer Temperatur von 33° bis 40° C., so scheiden sich Octaëder mit rhombischer Basis aus, welche wasserfreies Salz sind. Sie sind mit dem übermangansauren Baryt isomorph und besitzen ein specif. Gewicht von 2,642 (Mitscherlich). Beim Einkochen einer gesättigten Lösung setzt sich ebenfalls wasserfreies oder doch nur wenig Wasser (1 Aeq.) enthaltendes Salz als ein krystallinisches Pulver ab.

100 Thle. Wasser lösen bei 0° C. 5,02 Thle. wasserfreies Salz auf, bei 33° C. 50,65 Thle. beim Siedepunkte 42,65 Thle; 100 Thle. Wasser lösen bei 0° C. 12 Thle. krystallisirtes Salz (mit 10 Aeq. Wasser), bei + 18° C. 48 Thle., bei 25° C. 100 Thle., bei 33° C 322,6 Thle., bei 50,4° C 263 Thle. (Gay-Lussac).

Das Salz besitzt also bei 33° C. die gröfste Löslichlichkeit, oder bis zu 33° C. befindet sich das Salz mit 10 Aeq. Wasser in Auflösung, über dieser Temperatur ein, weniger Wasser enthaltendes, Salz von geringerer Löslichkeit.

Das wasserfreie Salz schmilzt bei starker Rothglühhitze ohne Säure zu verlieren.

Das officinelle Glaubersalz muss ungefärbt, nicht feucht und nicht verwittert sein. Die wässerige Auflösung muss neutral sein (saures Salz); sie darf nicht durch eine Auflösung von kohlensaurem Kali gefällt werden (Erdsalze); ferner nicht durch eine Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd (Chlornatrium, sehr geringe Trübung kann man übersehen); auch nicht durch eine Auflösung von Blutlaugensalz, Schwefelwasserstoff und Schwefelwasserstoffammoniak (Metalle, wie Eisen, Kupfer etc.) und auf Zusatz von Kalilauge kein Ammoniak ausgeben.

Das Glaubersalz wird als abführendes Mittel in der Arzneikunst angewandt und dient in aufserordentlicher Menge zur Darstellung des kohlensauren Natrons. Mit Weinstein und kohlensaurem Natron giebt es das Seidlitz-Pulver (*Seidlitz powder*). Uebergiefst man fein pulverisirtes krystallisirtes Glaubersalz mit Salzsäure, so entsteht bedeutende Temperaturerniedrigung (I. 163.)

Zweifach schwefelsaures Natron: NaO, 2 SO_3. — Man erhält das wasserfreie Salz durch Uebergiefsen von 1 Aeq. trocknem schwefelsauren Natron mit 1 Aeq. Schwefelsäurehydrat und Erhitzen, bis die Masse, welche unter starkem Aufschäumen Wasser ausgiebt, beim Braunglühen ruhig fliefst. Bei lebhafter Rothglühhitze entlässt dasselbe wasserfreie Schwefelsäure, zu deren Darstellung es benutzt werden kann (Berzelius).

Es scheint, dass das Salz mit verschiedener Menge Wasser krystallisiren kann, wenigstens sind die Angaben über den Wassergehalt des krystallisirten Salzes sehr abweichend. Wenn man 1 Aeq. schwefelsaures Natron und 1 Aeq. Schwefelsäurehydrat in Wasser löst und die Lösung in der Wärme verdampfen lässt, so schiefsen grofse durchsichtige Krystalle an, welche Graham nach der Formel: $NaO, SO_3 + HO, SO_3$ zusammengesetzt fand, welche also dem Kalisalze entsprechen. Mitscherlich erhielt Krystalle von der Formel: $Na, SO_3 + HO, SO_3 + 2$ aq., also mit 2 Aeq. Krystallwasser, und Wittstein Krystalle mit 3 Aeq. Krystallwasser. Das wasserhaltige Salz zerfällt beim Behandeln mit Wasser und Krystallisiren noch leichter als das Kalisalz in neutrales Salz und Säure.

Setzt man zu 1 Aeq. neutralem schwefelsauren Natron nur halb so viel Schwefelsäure als zur Verwandlung in zweifach saures Salz erforderlich ist, also $\frac{1}{2}$ Aeq., so schiefst beim Verdampfen der Lösung ein Salz in schönen Krystallen an, welches der Formel: $3\,NaO, SO_3 + HO, SO_3 + 2\,HO$ entspricht, und bisweilen entstehen Krystalle von der Formel: $3\,NaO, SO_3 + HO, SO_3$.

Schwefligsaures Natron. Wenn man in eine Auflösung von kohlensaurem Natron Schwefligsäuregas leitet, bis Lackmus geröthet wird, so erhält man beim Verdampfen derselben unter einer Glocke neben Schwefelsäure ein Salz in grofsen rhombischen Prismen, welches Muspratt nach der Formel: $NaO, SO_2 + 10$ aq. zusammengesetzt fand, welches also ein dem gewöhnlichen krystallisirten neutralen kohlensauren Natron entsprechendes neutrales schwefligsaures Natron ist. Es reagirt schwach alkalisch, schmeckt kühlend schweflig und giebt beim Erhitzen Wasser aus und einen Theil der Säure. An der Luft verwittert es zu einem Gemenge von schwefligsaurem und schwefelsaurem Natron. In Rücksicht auf die Ansicht, dass die Schwefligsäure-Salze den Kohlensäure-Salzen analog zusammengesetzt sind, meint Muspratt, es werde das neutrale schwefligsaure Natron unter verschiedenen Umständen mit verschiedenem Wassergehalte krystallisiren können.

Wird eine Auflösung von kohlensaurem Natron mit Schwefligsäuregas übersättigt, so erhält man, auf angegebene Weise, undurchsichtige Krystalle von zweifach schwefligsaurem Natron, welche den Bicarbonaten entsprechen, nämlich nach der Formel: $NaO, SO_2 + HO, SO_2$ zusammengesetzt sind. Das Salz lässt sich auch aus der Lösung durch Weingeist fällen. Es rea-

girt sauer, schmeckt unangenehm schweflig, entlässt an der Luft allmälig schweflige Säure und wird beim Erhitzen wie das Kalisalz zersetzt. Clark hat ein saures Salz mit 9 Aeq. Wasser erhalten: $NaO, SO_2 + HO, SO_2 + 8$ aq.

Ein bequemes Verfahren zur Darstellung von trocknem schwefligsauren Natron ist von Walchner mitgetheilt worden (siehe unten unterschwefligsaures Natron).

Unterschwefelsaures Natron. Dithionsaures Natron. Krystallisirt: $NaO, S_2O_5 + 2 HO$ (Heeren). Wie das Kalisalz zu erhalten. Grofse luftbeständige wasserhelle Säulen (2 und 2gliedrig), von bitterem Geschmack, leichtlöslich in Wasser, unlöslich in Weingeist.

Unterschwefligsaures Natron. Dithionigsaures Natron. — Krystallisirt: $NaO, S_2O_2 + 5$ aq. (Rammelsberg). — Das Salz kann wie das entsprechende Kalisalz gewonnen werden, aber da es häufiger als dies in Anwendung kommt, so sind zur bequemen und wohlfeilen Darstellung gröfserer Mengen desselben noch verschiedene specielle Vorschriften gegeben worden.

Walchner empfiehlt das folgende Verfahren. Man erhitzt ein Gemenge aus 3 Thln. vollkommen trocknem kohlensauren Natron und 1 Thl. fein gepulvertem Schwefel in einer Porzellanschale allmälig bis zum Schmelzpunkte des Schwefels, und rührt die zusammenbackende Masse öfters um, damit sie mit der Luft in allseitige Berührung kommt. Das Schwefelnatrium des anfangs entstehenden Hepar verwandelt sich dabei nach und nach, unter gelindem Erglühen, durch Aufnahme von Sauerstoff in schwefligsaures Natron. Man löst dann die Masse in wenig Wasser, filtrirt und kocht das Filtrat mit Schwefel zur Verwandlung des Schwefligsäure-Salzes in Unterschwefligsäure-Salz. Die concentrirte fast farblose Lauge giebt dann reine und schöne Krystalle des Salzes.

Nach Graham lässt sich das Salz aus dem Gaskalke derjenigen Gasanstalten gewinnen, in denen man zur Reinigung des Steinkohlengases trocknes Kalkhydrat, nicht Kalkmilch, benutzt. Derselbe ist im Wesentlichen ein Gemenge von kohlensaurem und unterschwefligsaurem Kalk und Schwefelcalcium. Man setzt denselben einige Tage der Luft aus, um das Schwefelcalcium zu zersetzen, übergiefst ihn dann mit dem gleichen Gewichte kalten Wassers, filtrirt die entstandene Lösung des unterschwefligsauren Kalks ab und zersetzt dieselbe durch eine Auflösung von kohlensaurem Natron. Die erhaltene Lauge des Natronsalzes giebt

beim Verdampfen Krystalle, welche meistens farblos und rein sind, und wenn das nicht der Fall wäre, durch Umkrystallisiren leicht gereinigt werden können.

Die Krystalle des Salzes sind nach Rammelsberg 2 und 1gliedrig und enthalten, wie angegeben, 5 Aeq. Wasser. Sie schmelzen beim Erhitzen (56° C.) sehr leicht in dem Krystallwasser, lösen sich sehr leicht in Wasser, nicht aber in Weingeist auf. Die wässerige Lösung setzt in verschlossenen Gefäfsen Schwefel ab, indem schwefligsaures Natron entsteht; an der Luft verwandelt sich das Salz in derselben allmälig in schwefelsaures Natron. Das trockne Salz giebt beim Erhitzen etwas Schwefel und es hinterbleibt ein Gemenge von Schwefelnatrium und schwefelsaurem Natron (II. 1. S. 316). Schmilzt man das krystallisirte Salz in einem Glaskölbchen in seinem Krystallwasser, erhitzt man dann stärker, bis die Flüssigknit wirklich siedet, und verstopft man hierauf das Kölbchen sogleich, so erhält sich sein Inhalt flüssig, wenn man es, auf einem schlechten Wärmeleiter stehend, ruhig auf die gewöhnliche Temperatur der Luft abkühlen lässt. Entfernt man dann vorsichtig den Kork und taucht man die Kugel eines Thermometers in die Flüssigkeit, oder wirft man einen Krystall hinein, so erfolgt plötzliche Krystallbildung unter einer bis 25° betragenden Temperaturerhöhung (Böttger). Ein herrliches Beispiel von Uebersättigung oder Ueberschmelzung (Thl. I. Seite 61).

Das Salz erleidet manchfach verschiedene Anwendungen. Wegen seiner Auflösungsfähigkeit für Jodsilber wird es in der Daguerreotypie zur Entfernung des Jodsilbers von den Platten benutzt. Auch dient es, gemengt mit neutraler Goldchloridlösung, dazu, den Daguerrischen Bildern einen dünnen Ueberzug von Gold zu geben. Wie Jodsilber wird auch Chlorsilber mit grofser Leichtigkeit von einer Auflösung des Salzes aufgenommen. Eine solche Silberlösung lässt sich zum Versilbern von Kupfer und Messing theils mit, theils ohne galvanischen Strom anwenden. Die Eigenschaft, durch Chlor zersetzt zu werden, benutzt man, um gebleichten Stoffen den letzten Rückhalt an Chlor zu entziehen. Man behandelt dieselben nämlich mit einer verdünnten Lösung des Salzes. Für diese Benutzung kommt das Salz unter dem Namen Antichlor in den Handel, aber nicht selten auch wird dafür der Salzrückstand von dem Eindampfen der Soda-Mutterlauge gegeben, welche neben Glaubersalz und Kochsalz nur geringe Mengen von unterschwefligsaurem und schwefligsaurem Natron enthält.

Trithionsaures Natron (NaO, S_3O_5) und Tetrathionsaures Natron (NaO, S_4O_5) können wie die entsprechenden Kalisalze dargestellt werden. Sie sind wenig gekannt (vergl. auch II. 1. Seite 317 und 319 u. f.).

Selenigsaures Natron. Das Natron giebt mit der selenigen Säure, wie das Kali, ein neutrales, zweifach saures und vierfach saures Salz. Man gelangt zu diesen Salzen auf demselben Wege, der zu den Kalisalzen führt, und die Eigenschaften derselben stimmen mit denen der Kalisalze so gut wie völlig überein (Seite 108). Bemerkt werden mag, dass auch das vierfach saure Natronsalz in Krystallen erhalten werden kann.

Selensaures Natron: NaO, SO_3. — Hinsichtlich der Bereitung des Salzes kann ganz auf das entsprechende Kalisalz verwiesen werden (Seite 107). Es gleicht völlig dem schwefelsauren Natron. Aus der wässerigen Lösung scheiden sich über 40° C. wasserfreie Krystalle aus, und bei gewöhnlicher Temperatur schiefst es in Krystallen mit 10 Aeq. Wasser an, welche dem Glaubersalz entsprechen. Wie dies zeigt es sich auch bei 33° C. am leichtesten löslich in Wasser (Seite 156).

Kohlensaures Natron. *Natrum carbonicum.* — Wasserfrei. Formel: NaO, CO_2. — Atomgewicht oder Aequivalent: 665 oder 53,2. — In 100: Natron 58,63, Kohlensäure 41,37. — Krystallisirt (gewöhnliches). *Natrum carbonicum crystallisatum.* Formel: $NaO, CO_2 + 10$ aq. — Atomgewicht oder Aequivalent: 1790 oder 143,2. — In 100: Natron 21,8, Kohlensäure 15,4, Wasser 62,8. —

Von dem Vorkommen des kohlensauren Natrons in der Natur und von der fabrikmäfsigen Bereitung derjenigen Substanzen, aus denen man das reine Salz erhält, wird unten, unter Soda, die Rede sein.

Wenn man die Sodalauge, oder eine Auflösung von gereinigter Soda (siehe unten), zur Krystallisation verdampft, so erhält man bei gewöhnlicher Temperatur grofse rhombische Krystalle, deren Formel: $NaO, CO_2 + 10$ aq. ist. Die als krystallisirte Soda in den Handel kommenden Krystalle dieser Art sind gewöhnlich nicht völlig rein, sondern enthalten etwas schwefelsaures Natron, Kochsalz und andere fremde Salze. Durch Umkrystallisiren wird daraus das reine Salz bereitet. Es ist hierfür zweckmäfsig, das unreine Salz in wenig kochendem Wasser zu lösen, die Lösung zu filtriren und sie dann während des Erkaltens umzurühren, damit ein krystallinisches Pulver entsteht. Dies ist nach dem

Auswaschen in einem Trichter ein vollkommen reines kohlensaures Natron (siehe Salpeter Seite 114). Sehr rein wird das Salz auch durch Erhitzen von reinem krystallisirten zweifach kohlensauren Natron gewonnen.

Die Krystalle des kohlensauren Natrons (mit 10 Aeq. Wasser) verwittern schnell an trockner Luft und lösen sich in Wasser leicht auf. Beim Erwärmen schmelzen sie im Krystallwasser und entlassen dasselbe, wo dann ein weifses Pulver, wasserfreies Salz zurückbleibt, welches in der Rothglühhitze schmilzt und welches, wie die Krystalle, einen alkalischen, nicht ätzenden Geschmack besitzt. 100 Thle. Wasser lösen bei 0° C. 7 Thle. wasserfreies Salz, bei 20° 26 Thle., bei 30° 36 Thle., bei 104°, dem Siedepunkte der gesättigten Lösung, 48,5 Thle.

Lässt man eine Auflösung von kohlensaurem Natron bei warmer Witterung krystallisiren (nach Mitscherlich bei Gegenwart von Natronhydrat), so erhält man Krystalle, welche nicht verwittern und welche nach Mitscherlich 7, nach Thomson 8 Aeq. Wasser enthalten. Aus einer concentrirten Lösung, welche man bis zur Temperatur von 20° bis 30° C. abkühlen lässt und dann dabei erhält, krystallisirt ein Salz aus, in welchem 17,74 Proc. Wasser enthalten sind. Dieser Wassergehalt beträgt etwas mehr als 1 Aeq. Kocht man eine Auflösung des kohlensauren Natrons ein, so scheidet sich ein pulveriges Salz aus, welches fast dieselbe Menge von Wasser enthält.

Das in den Officinen für arzneiliche Anwendung vorräthige *Natrum carbonicum* muss ungefärbt, und wenn es *crystallisatum* ist, nicht verwittert sein. Die wässerige Auflösung desselben darf Bleizuckerauflösung nicht schwarz fällen (Schwefelnatrium); sie darf nach dem Ansäuren mit Salzsäure sich nicht trüben (unterschwefligsaures Natron), nach Neutralisation mit Salpetersäure nicht gefällt werden (sehr geringe Trübungen sind zu übersehen), durch die Auflösungen von salpetersaurem Silberoxyd und Chlorbarium (Chloride und Schwefelsäure-Salze), auch nicht durch Blutlaugensalz, Schwefelwasserstoff und Schwefelwasserstoffammoniak (Metalle). Für manche pharmaceutische Anwendungen, z. B. für manche Fällungen, ist ein geringer Gehalt an Kochsalz und schwefelsaurem Natron ohne Nachtheil.

Das kohlensaure Natron wird jetzt für die meisten Zwecke benutzt, für welche man früher das kohlensaure Kali anwandte, und es hat vor diesem den grofsen Vorzug, dass es viel wohlfeiler im reinen Zustande zu erhalten ist, dass es namentlich, was

für analytische Benutzung wichtig, keine Kieselsäure enthält. Ein Gemisch von kohlensaurem Kali und kohlensaurem Natron ist leichter schmelzbar als jedes dieser Salze für sich.

Soda. — Der Name Soda dient zur Bezeichnung gewisser Substanzen, deren specielle Zusammensetzung nach der Art und Weise der Gewinnung oder Bereitung sehr verschieden ist, in denen allen aber kohlensaures Natron als wesentlicher Bestandtheil enthalten ist. Man kann sagen, dass die Soda zu dem reinen kohlensauren Natron in derselben Beziehung steht, in welcher Pottasche und Holzasche zu dem reinen kohlensauren Kali stehen.

Wie die Asche der Binnenlandpflanzen von Alkalisalzen vorzugsweise Kalisalze enthält, so finden sich in der Asche der Strandpflanzen vorzugsweise Natronsalze (Seite 74). Die gesammelten und getrockneten Strandpflanzen — Arten der Gattungen: Salsola, Salicornia, Atriplex, Statice, Mesembryanthemum, Chenopodium — werden in Gruben verbrannt. Bei der hohen Temperatur sintert die Asche, weil sie reich ist an schmelzbaren Natronsalzen, zu einer dichten steinharten Masse zusammen, schmilzt auch wohl; sie wird dann, wenn die Gruben durch fortwährendes Nachwerfen von Pflanzen mit dieser Masse gefüllt sind, zerschlagen und als Soda in den Handel gebracht. Diese Soda (zum Unterschied von der andern bald zu erwähnenden, auch natürliche Soda genannt) ist also die geschmolzene Asche der Strandpflanzen. Sie enthält aufser den unorganischen Verbindungen, welche in der Pflanze selbst vorkommen, wie Kochsalz, schwefelsaures Natron, schwefelsauren Kalk, phosphorsauren Kalk u. a. und aufser dem durch Zerstörung der organischen Säuren entstandenen kohlensauren Natron und kohlensauren Kalk, eine namhafte Menge von Schwefelnatrium und Schwefelcalcium, welche bei dem Einäschern durch Einwirkung der Kohle auf die Schwefelsäure-Salze entstanden sind. Auch unterschwefligsaures Natron und schwefligsaures Natron, die sich aus dem Schwefelnatrium durch Oxydation gebildet haben, finden sich darin, sowie auch kohlige und erdige Theile. Da der Gehalt der verschiedenen Strandpflanzen an Verbindungen der Natrons mit organischen Säuren ebenso verschieden ist als der Gehalt der verschiedenen Binnenlandpflanzen an Verbindungen des Kalis mit organischen Säuren, so wird auch die Soda, je nach den zur Darstellung angewandten Pflanzen, eine verschiedene Menge von kohlensaurem Natron enthalten.

Die beste der in den Handel kommenden Sorten von natür-

licher Soda wird in Spanien aus *Salsola Soda* gewonnen, die man dazu an den Küsten cultivirt. Sie führt den Namen Barilla oder von dem Ausfuhrhafen, Alicante-Soda, und enthält in der ersten Qualität 25 bis 30% kohlensaures Natron. Auch an der französischen Küste des Mittelmeeres fabricirt man Soda, so um Narbonne aus der cultivirten *Salicornia annua*, das Salicor, welches bis 15 Proc. kohlensaures Natron enthält, und zwischen *Aigues-mortes* und *Frontignan* aus verschiedenen Strandpflanzen die Blanquette, worin sich 3 bis 8 Proc. kohlensaures Natron finden. Die in Schottland und Irland aus verschiedenen Tangarten bereitete Soda, welche den Namen Kelp führt, enthält ganz unbedeutende Mengen von kohlensaurem Natron, vorzüglich viel Kochsalz und wird fast nur wegen ihres Gehalts an Kalisalz und an Jod dargestellt (II. 1. 529), dasselbe gilt im Allgemeinen von der Varec-Soda, welche man in der Normandie gewinnt.

Noch mehr als diese durch Verbrennen der Strandpflanzen gewonnene Soda verdienen den Namen natürliche Soda die hier und da in der Natur sich findenden, kohlensaures Natron enthaltenden Salzmassen, welche wahrscheinlich durch Einwirkung von kohlensaurem Kalk auf schwefelsaures Natron oder Chlornatrium entstanden sind. In Aegypten und an den Ufern der Natronseen in der Provinz Sukena, bei Fezzan, kommt eine natürliche Soda in halbzolldicken Lagen vor. Sie wird von den Mineralogen Trona genannt und enthält als wesentlichen Bestandtheil anderthalb kohlensaures Natron (siehe dies). Laugier fand in der Trona aus Aegypten: Kohlensäure und Natron 22,4, schwefelsaures Natron 18,3, Kochsalz 38,6, Wasser 14, unlösliche Stoffe 6. — Klaproth fand in einer ägyptischen Trona: Kohlensäure und Natron 32,6, schwefelsaures Natron 20,8, Kochsalz 15, Wasser 22,5. Eine ähnliche Salzmasse kommt bei Mexico in einem See vor, sie wird Urao genannt. Boussignault fand darin: Kohlensäure 41,2, Natron 39, Wasser 18,8, unlösliche Stoffe 1.

Die Umgegend von Szegedin in Ungarn, ferner das grofse Steppengebiet zwischen der Theiss und der Donau, zum Theil auch noch der Boden jenseits der Donau bei Stuhlweifsenburg, am Neusiedler See, so wie alles flache Land die Theiss aufwärts bis über Debreczin ist mehr oder weniger bedeutend mit kohlensaurem Natron geschwägert. Die Ungarn nennen diese natronhaltige Erde Szek (Keim). Regen und Thau lösen das Salz auf und die durch Haarröhrchenwirkung an die Oberfläche geführte Lösung lässt es beim Verdampfen als Aus-

11*

witterung zurück. Oft sind es feuchte Stellen, Sümpfe, Seeufer, wo das Szek gefunden wird, es tritt dann das Salz bei Verdunstung des Wassers heraus. Aus dem gesammelten Szek wird das Szekso (sprich Seekscho), das ist das Szeksalz, bereitet, indem man denselben in Bottichen auslaugt, die Lauge in Kesseln einkocht, das sich ausscheidende Salz in Pfannen schmilzt, damit die organischen Theile verbrennen, und dann in Formen giefst. In der Debrecziner Heide befinden sich flache in der Mitte höchstens 5 Fufs tiefe Seen von $\frac{1}{4}$ bis $\frac{3}{4}$ Stunden Umfang, welche beim Eintrocknen Soda liefern. Die trocknen Stellen werden alle 3 bis 6 Tage mit hölzernen Krücken von der, einen halben Zoll dicken, verwitternden Salzrinde befreit. Jährlich sollen 8000 bis 9000 Centner dieser Soda gewonnen werden, welche man meistens zu der berühmten Debrecziner Seife verwendet. Die Debrecziner Soda bildet steinharte Stücken von bläulich weifser Farbe, zum Theil bedeckt mit einer lockern Verwitterungsrinde. Volland fand darin: kohlensaures Natron 89,8, Kochsalz 4,3, schwefelsaures Natron 1,6, phosphorsaures Natron 1,5, kieselsaures Natron 1,6, kohlensaure Magnesia, kohlensauren Kalk, Eisenoxyd, Kieselerde und schwefelsaures Kali 1 (Wackenroder im Archiv der Pharmacie 1843. XXXV. S. 271 u. f.).

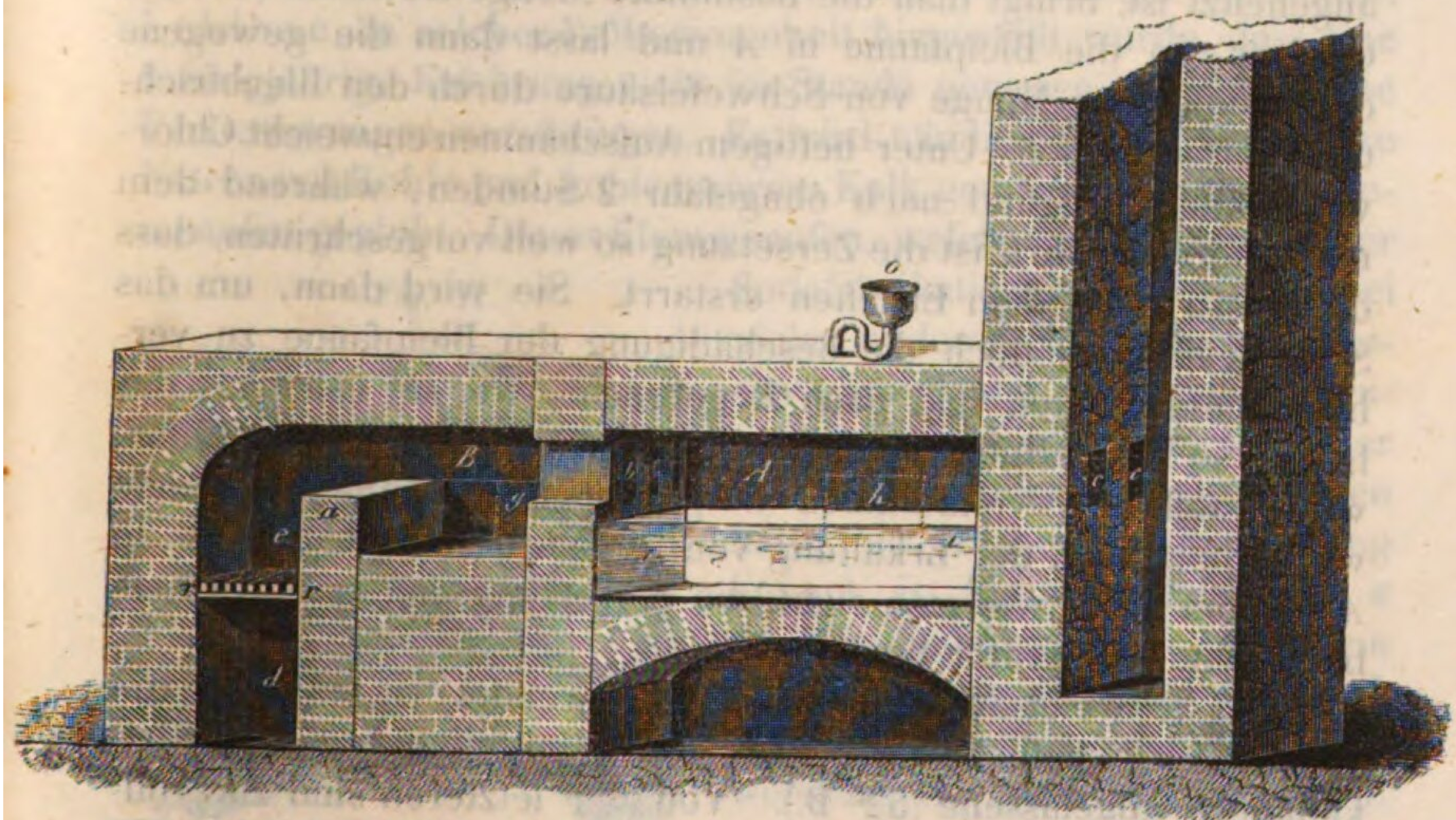
Die natürliche Soda ist, in unseren Gegenden wenigstens, fast ganz durch die sogenannte künstliche Soda verdrängt worden. Bei der Wohlfeilheit des in unermesslicher Menge vorkommenden Kochsalzes war man seit früher Zeit darauf bedacht, aus demselben Natron und kohlensaures Natron, zum Ersatze des Kalis und der Pottasche, darzustellen. Alle Versuche, aus Kochsalz direct kohlensaures Natron oder Natron zu erhalten, sind bis jetzt gescheitert oder haben doch ein für die Praxis nicht brauchbares Resultat ergeben, wohl aber bereitet man in ganz ausgedehntem Maafsstabe und auf die vortheilhafteste Weise eine künstliche Soda aus schwefelsaurem Natron, das man durch Zerlegung des Kochsalzes gewinnt, also auf indirectem Wege aus letzterem Salze. Der Sodaprocess zerfällt hiernach in zwei Hauptoperationen, nämlich in die Verwandlung des Kochsalzes in schwefelsaures Natron und in die Verwandlung des letztern in kohlensaures Natron.

Zur Verwandlung des Kochsalzes in schwefelsaures Natron sind verschiedene Wege empfohlen worden und es hängt von örtlichen Verhältnissen ab, ob der eine oder andere derselben mit gröfserem Vortheile einzuschlagen ist. Wo Eisenvitriol (vitriolhaltiges Grubenwasser, Vitriolmutterlauge) billig zu haben ist,

glüht man ein Gemisch von Kochsalz und Eisenvitriol in einem Flammenofen (siehe unten), wobei schwefelsaures Natron, Eisenoxyd und flüchtiges Eisenchlorid entstehen, oder löst man beide Salze gemeinschaftlich in Wasser und setzt die Lösung einer niederen Temperatur aus, wo dann schwefelsaures Natron krystallisirt und Chloreisen in der Mutterlauge bleibt, oder kocht man die Lösung beider Salze ein, wo sich wasserfreies kohlensaures Natron ausscheidet, das aus der Pfanne gezogen wird. Prückner empfiehlt, Kochsalz durch schwefelsaures Ammoniak zu zerlegen. Aus der Lösung beider Salze krystallisirt Glaubersalz, die Mutterlauge liefert Salmiak.

Die Menge des auf diesem Wege für die Sodafabrication bereiteten schwefelsauren Natrons ist aber unbedeutend im Verhältnisse zu der Menge dieses Salzes, welche direct durch Zersetzung des Kochsalzes mittelst Schwefelsäure dargestellt wird, seitdem die Verbesserungen in der Fabrication der Schwefelsäure den Preis dieser Säure so sehr erniedrigt haben. Diese Zersetzung wird allgemein in Flammenöfen ausgeführt, deren Sohle mit Bleyplatten ausgefüttert sind. Fig. 9 zeigt einen solchen Ofen.

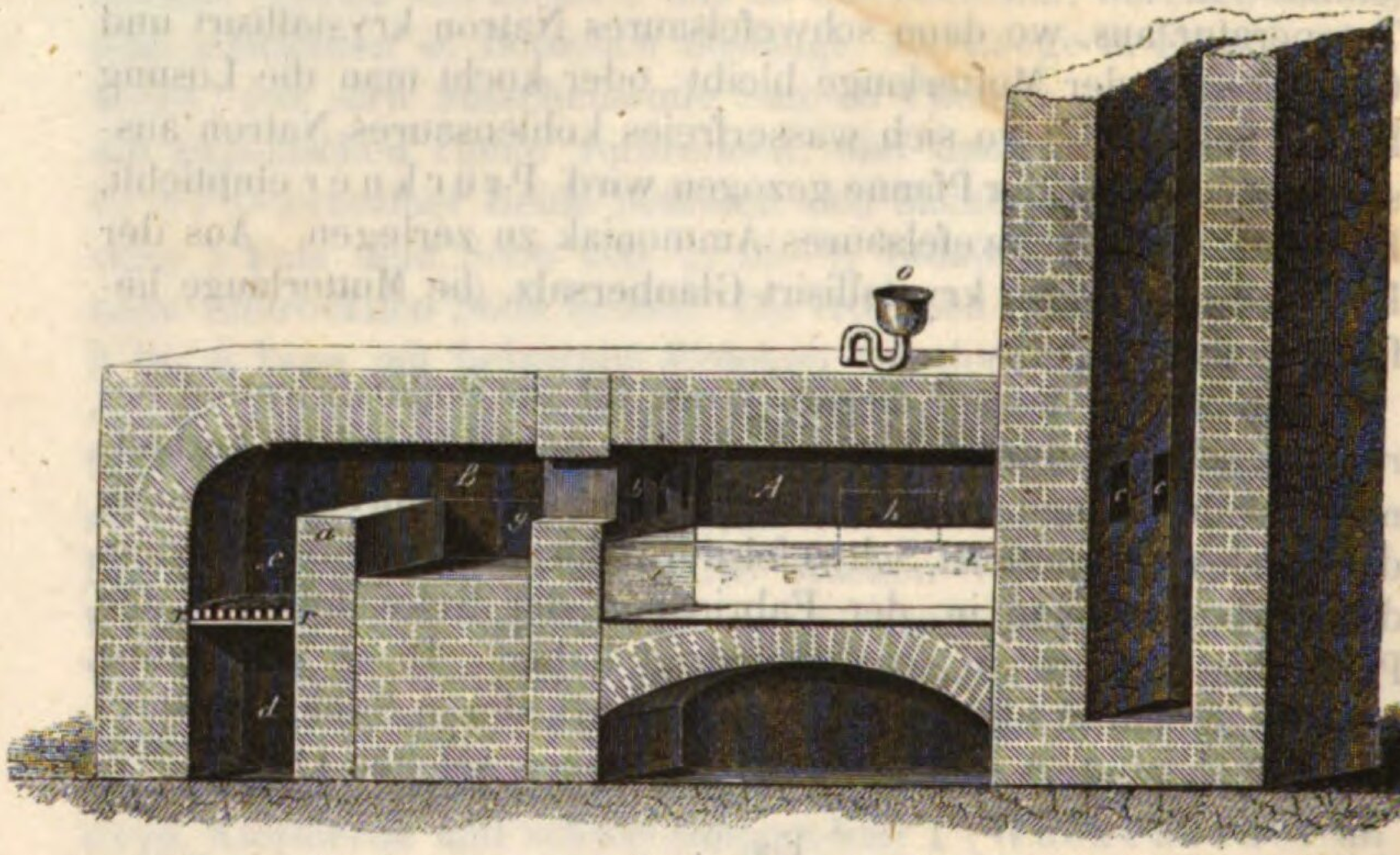
Fig. 9.



Der Ofen ist hinter der Feuerbrücke *a* durch eine Mauer, worin sich die Oeffnungen *b b* finden, in zwei Räume *B* und *A* getheilt; der Raum *A* steht mit dem Schornstein durch die Oeffnungen *c c* in Verbindung. Unterhalb des Rostes *r r*, bei *d*, ist

die Thür für den Aschenfall, oberhalb, bei *e*, die Heitzthür; *g* und *h* sind Arbeitsöffnungen, durch welche die Massen im Ofen eingebracht und herausgenommen werden können. Sobald der Ofen

Fig. 10.



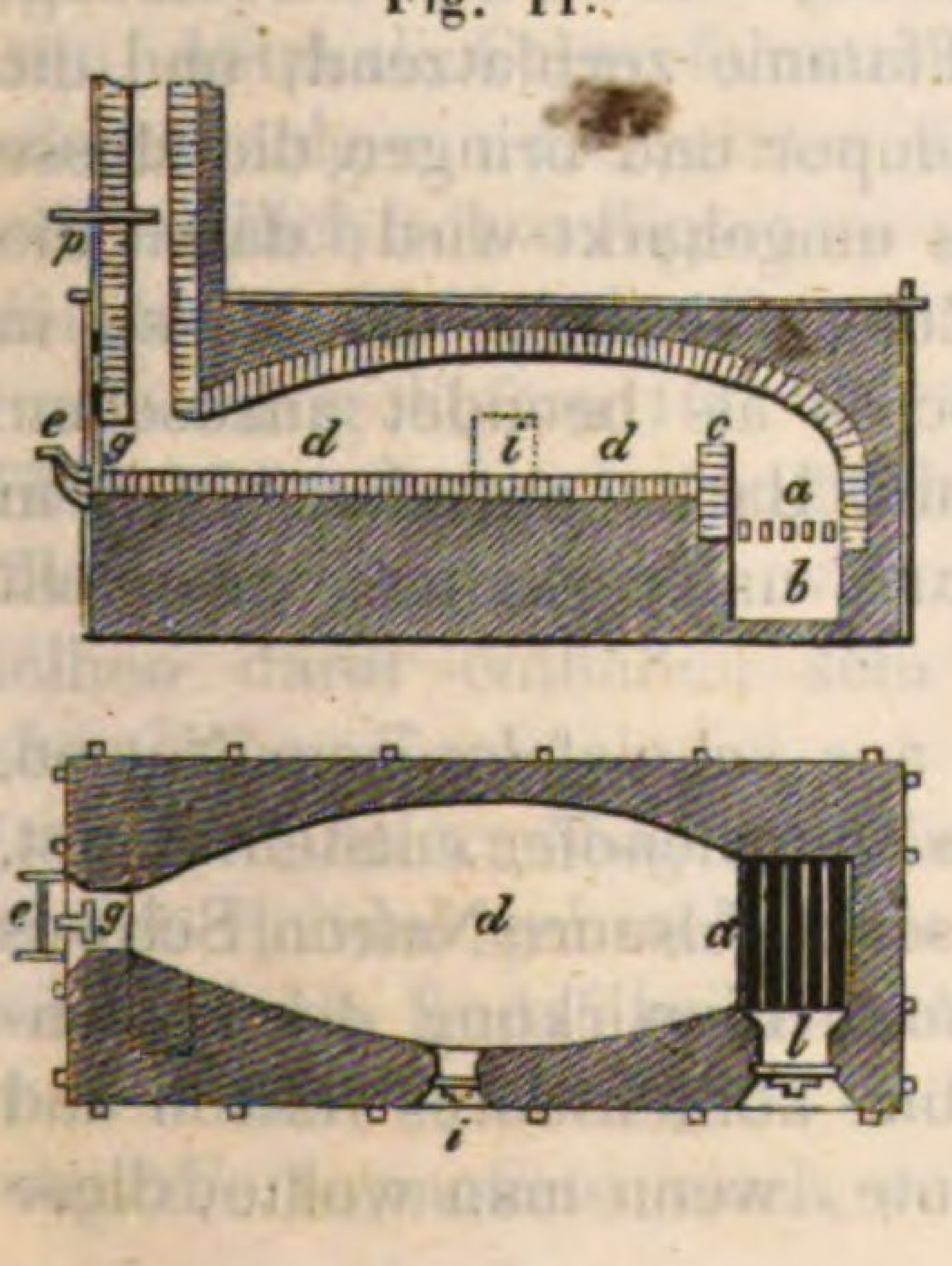
angeheitzt ist, bringt man die bestimmte Menge Kochsalz (3 bis 8 Centner) in die Bleipfanne in *A* und lässt dann die gewogene oder gemessene Menge von Schwefelsäure durch den Blechtrichter *o* darauffliefsen. Unter heftigem Aufschäumen entweicht Chlorwasserstoffsäure und nach ohngefähr 2 Stunden, während dem man öfters umrührt, ist die Zersetzung so weit vorgeschritten, dass die Masse nach dem Erkalten erstarrt. Sie wird dann, um das Schmelzen oder doch die Beschädigung der Bleipfanne zu verhüten, ausgezogen und nach *B* gebracht, wo sie calcinirt, das heifst, so weit erhitzt wird, bis der Rest von Wasser und Chlorwasserstoffsäure vollkommen ausgetrieben ist. Die Bleipfanne wird sofort nach der Erkaltung von Neuem beschickt u. s. w.. In *A* beginnt also, wie man sieht, die Zersetzung und in *B* wird sie bei hoher Temperatur beendet.

Die Schwefelsäure, welche man anwendet, ist entweder die concentrirte käufliche oder aber die unmittelbar aus den Bleikammern abgelassene (52° B.). Von der letzteren sind zur vollständigen Zersetzung von 100 Thln. Kochsalz ohngefähr 130 bis 137 Thle. erforderlich, aber weil ein geringer Ueberschuss von Kochsalz nicht schadet, wendet man davon nur das gleiche Gewicht an (Knapp, Lehrbuch der chemischen Technologie).

Das bei dem Processe in enormer Menge auftretende Chlorwasserstoffsäuregas, weit entfernt, dem Fabricanten eine Quelle des Vortheils zu sein, ist für denselben in der Regel eine grofse Last. Aus dem Schornstein entweichend und durch die Feuchtigkeit der Luft zu Nebel verdichtet, zerstört es nämlich ringsumher die Vegetation und belästigt es die Umgebung. Um den fortwährenden Klagen auf Entschädigung zu entgehen, haben es mehrere Fabricanten in Kanäle geleitet, welche Kieselsteine enthalten, die stets mit Wasser benetzt sind, oder in mit Kalksteinen gefüllte Kanäle. Muspratt hat in seiner Fabrik, zwischen Liverpool und Manchester, einen Schornstein von 495 Fufs Höhe aufgeführt, durch den es in die höheren Regionen der Luft geleitet wird. Tennant in Glasgow setzt dem Kochsalz in den Bleipfannen Braunstein zu und benutzt das unter diesen Umständen auftretende Chlor zur Fabrication des Chlorkalkes. Durch Glühen des Rückstandes im Flammenofen unter Luftzutritt wird hierauf das Mangansalz zerstört und dann durch Auslaugen das schwefelsaure Natron gewonnen.

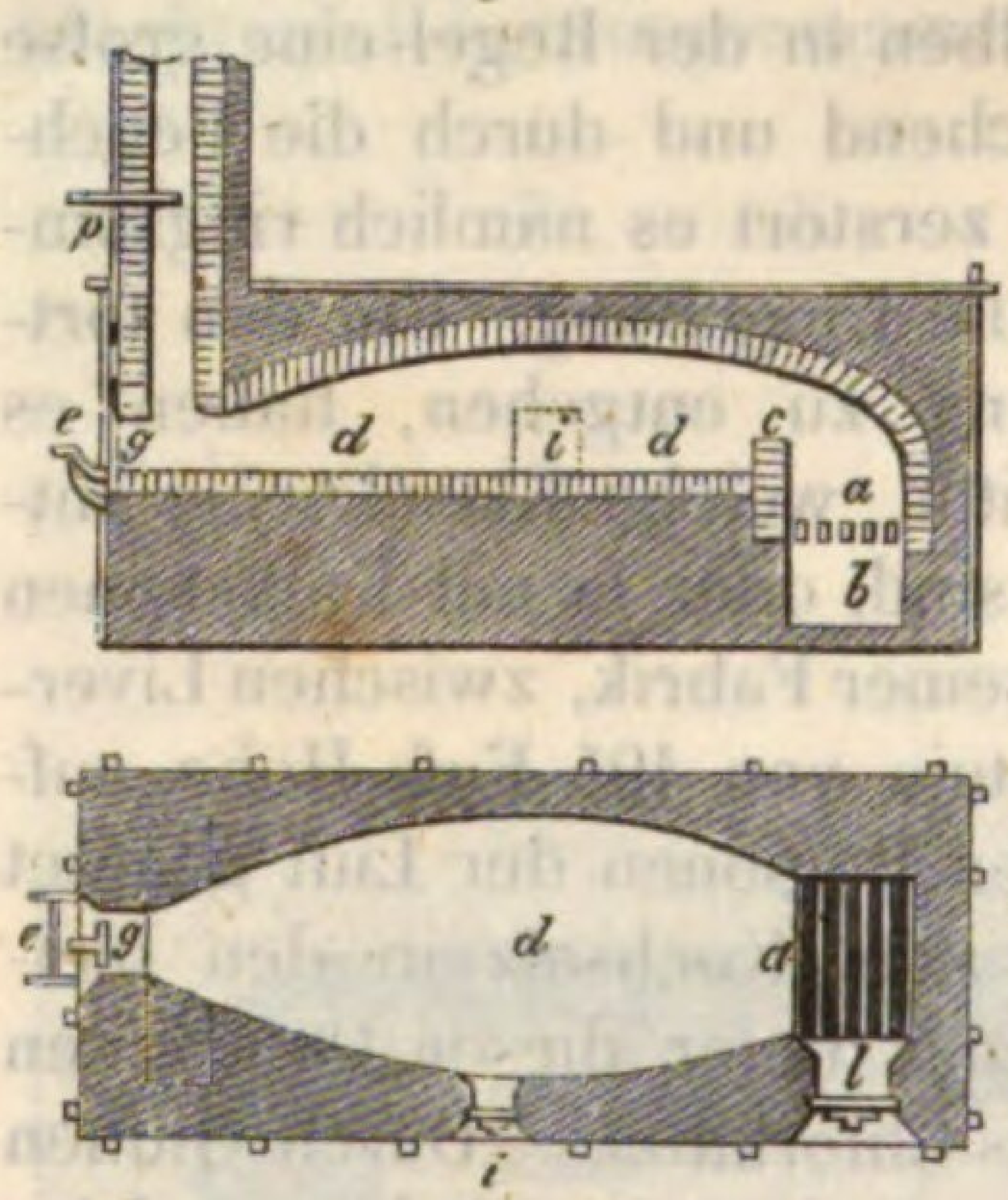
Die Darstellung der Soda aus dem schwefelsauren Natron, das ist die Verwandlung dieses Salzes in kohlensaures Natron, geschieht nach einem Verfahren, welches von seinem Entdecker, Leblanc, in solcher Volkommenheit hingestellt wurde, dass eine funfzigjährige Erfahrung nicht im Stande gewesen ist, wesentliche Verbesserungen anzubringen. Es wird nämlich das schwefelsaure Natron mit Kohle und kohlensaurem Kalk gemengt in einem Flammenofen geglüht. Dieser Flammenofen, welcher nicht allein bei der Sodafabrikation, sondern auch bei vielen anderen chemischen Processen, bei denen man eine bedeutende Menge von Material einer hohen Temperatur auszusetzen hat, mit Vortheil in Anwendung kommt, ist Fig. 11 abgebildet. *a* ist der Feuerraum, in welchem das Brennmaterial verbrannt wird, *b* der Aschenfall, *d d* der Herd, auf welchem die zu erhitzenden Substanzen durch die Thür *i* gebracht werden und auf welchem sie theils durch den darüber ziehenden heifsen Luftstrom, theils durch die

Fig. 11.



Wärme, welche das darüber gespannte niedere Gewölbe ausstrahlt, zu einer sehr hohen Temperatur erhitzt werden. Bei *g* befindet sich eine Thür, durch welche die Substanzen mittelst einer eisernen Harke, die auf der Rolle *e* ruht, umgeharkt werden können, *p* ist ein Schieber im Schornsteine, um den Zug zu reguliren; *c* ist eine niedere Mauer zwischen dem Feuerraume und dem Herde, sie wird die Brücke, die Brust oder der Sattel genannt. Der Ofen kann 10 Fufs lang und 4 bis $4\frac{1}{2}$ Fufs breit sind. Man erkennt, dass auch der Fig. 10 abgebildete Ofen ein für den speciellen Zweck modificirter Flammenofen ist.

Fig. 12.



Das schwefelsaure Natron wird pulverisirt und mit zerstofsenem Kalkstein oder Kreide und gepulvertem Kohlenklein (Steinkohlengrus) innigt gemengt. Nach der ursprünglichen Vorschrift sollen auf 100 Theile schwefelsaures Natron ebenso viel Kalk und 55 Thle. Kohle genommen werden; jetzt nimmt man 110 bis 120 Thle. Kalk. Das Gemenge wird nun in Massen von ohngefähr 200 Pfd. in den stark geheizten Ofen eingetragen, auf der Herdsohle ausgebreitet und unter häufigem Umrühren nach und nach so stark erhitzt, dass eine breiartige Masse entsteht. In dieser beginnt die eigentliche chemische Zersetzung; Blasen von Kohlenoxyd mit blauer Flamme zerplatzend, und die Gase aus den Steinkohlen steigen empor und bringen die Masse in Bewegung, welche noch überdies umgeharkt wird, damit die Zersetzung gleichmäfsig erfolgt. Zuletzt kommt die Masse in ruhigen Fluss und dann ist der Process als beendet anzusehen. Man zieht sie mittelst einer eisernen Harke aus dem Ofen in eiserne Kästen, in denen sie erstarrt und erkaltet. Sie stellt dann die rohe Soda dar.

Beim Erhitzen des Gemenges aus schwefelsaurem Natron, kohlensaurem Kalk und Kohle in dem Flammenofen entsteht zuerst, durch Einwirkung der Kohle auf das schwefelsaure Natron, Schwefelnatrium, und hierauf werden, durch Einwirkung des kohlensauren Kalkes auf das Schwefelnatrium, kohlensaures Natron und Schwefelcalcium gebildet. Man könnte, wenn man wollte, diese

Umänderungen getrennt ausführen, nämlich das schwefelsaure Natron zuerst mit Kohle und dann das Schwefelnatrium mit dem kohlensauren Kalke schmelzen. Da das Schwefelcalcium in Wasser auflöslich ist, so würde es bei der Behandlung der Soda mit Wasser, um das kohlensaure Natron auszulaugen, dies Salz zersetzen, es würde wieder Schwefelnatrium entstehen und kohlensaurer Kalk gebildet werden, wenn es nicht in der Soda mit Kalk zu einem im Wasser unlöslichen Oxysulphurete verbunden wäre. Daher muss man einen Ueberschuss von Kalk anwenden. Das folgende Schema, bei welchem die Zahlen Aequivalente bedeuten und in welchem der Einfachheit wegen anstatt Steinkohle Kohle und anstatt kohlensaurer Kalk Kalk gesetzt ist, wird die stattfindende chemische Zerlegung erläutern.

Vor der Zerlegung:		Nach der Zerlegung:
4 Kohle	4 Kohle . .	4 Kohlenoxyd (aus 4 Kohle und 4 Sauerstoff)
Schwefelsaures Natron	4 Sauerstoff	
	Natrium . .	Natron (aus Natrium und Sauerstoff)
	Schwefel . .	
Kalk	Sauerstoff .	
	Calcium . . .	Schwefelcalcium (aus Schwefel und Calcium) } verbunden.
Kalk	Kalk	Kalk } verbunden.

Das Natron nimmt aus dem kohlenseuren Kalke oder aus dem Feuer Kohlensäure und wird deshalb gröfstentheils als kohlensaures Salz erhalten.

Die rohe Soda ist eine schlackenartige, steinharte, graue, mit Kohlenstücken untermengte Masse. Sie enthält kohlensaures Natron, Aetzkali, Schwefelnatrium, Calciumoxysulphuret, Kalk, mehr oder weniger unzersetztes Kochsalz und schwefelsaures Natron und endlich schwefligsaures und unterschwefligsaures Natron, die durch Oxydation des Schwefelnatriums entstanden sind. Erfahrungsmäfsig liefern 100 Thle. schwefelsaures Natron 153 bis 168 Thle. rohe Soda, worin 50 bis 55 Thle. (33 Proc.) kohlensaures Natron enthalten sind, während der Theorie nach 75 Thle. desselben darin enthalten sein müssten (Knapp, Lehrbuch der chemischen Technologie).

Verhältnissmäfsig nur ein kleiner Theil der rohen Soda wird in den Handel gebracht, aus dem bei weiten gröfseren Theile wird in den Sodafabriken selbst ein an kohlensaurem Alkali reicheres Salz, das Sodasalz und die gereinigte Soda bereitet. Man laugt die zermalmte, auch wohl durch Wasserdampf aufgeschlos-

sene, rohe Soda mit warmem Wasser aus, — nicht mit heifsem Wasser, weil dadurch das Oxysulphuret zerlegt und Schwefelcalcium aufgelöst wird, — und verarbeitet die Lauge, welche neben dem kohlensauren Natron das schwefelsaure, schwefligsaure und unterschwefligsaure Natron, Schwefelcalcium und Kochsalz enthält, auf manchfach verschiedene Weise. Wird dieselbe bis zum Krystallisationspunkte verdampft, so schiefsen grofse Krystalle und kohlensaures Natron an, welche meist nur geringe Mengen schwefelsaures Natron neben 62 Procent Krystallwasser enthalten ($NaO, CO_2 + 10 aq$; s. S. 160). Sie kommen als krystallisirte Soda oder Sodasalz in den Handel. Verdampft man die Lauge zur Trockne, so resultirt eine trockne gereinigte Soda, worin sich natürlich alle fremden Salze der Lauge finden. Um in derselben das Aetznatron in kohlensaures Natron umzuwandeln und den Schwefel zu entfernen, wird sie mit $\frac{1}{4}$ ihres Volumens an Sägespänen gemengt und in einem Flammenofen ohngefähr 4 Stunden lang einer mäfsigen Rothglühhitze ausgesetzt, wodurch aus dem Aetznatron kohlensaures Natron entsteht und der Schwefel aus dem Schwefelnatrium, schwefelsaurem Natron u. s. w. wahrscheinlich als Schwefelwasserstoff entweicht. Das so erhaltene Product enthält gegen 50 Procent Alkali (reines wasserfreies kohlensaures Natron enthält 58 Procent Natron). Wird die Sodalauge, sobald sie den Krystallisationspunkt erreicht hat, bei mäfsigem Feuer weiter eingedampft, so scheidet sich kohlensaures Natron mit geringem Wassergehalte (1 Aeq.) als ein krystallinisches Pulver aus, das aus der Pfanne gekrückt, nach dem Abtropfen eine sehr gehaltreiche gereinigte Soda darstellt. Offenbar die empfehlenswertheste Methode, die Soda zu verarbeiten! Die hierbei fallende Mutterlauge, sowie die Mutterlauge von der Bereitung des krystallisirten Sodasalzes, liefern durch Verdampfen eine geringhaltige Soda, welche zur Darstellung von Seife und zur Glasfabrikation benutzt wird, und durch Glühen mit Sägespähnen, auf beschriebene Weise, verbessert werden kann.

Das nach dem Auslaugen der Soda zurückbleibende Oxysulphuret des Calciums, der Soda-Aescher, ist bis jetzt für die Fabrikanten nicht allein werthlos, sondern sogar lästig gewesen. Man hat angefangen, dasselbe als eine Quelle von Schwefel zu benutzen, nämlich Schwefelwasserstoffgas daraus zu entwickeln, und dies anstatt Schwefels in den Bleikammern zu verbrennen, um Schwefelsäure zu gewinnen. Man condensirt die Salzsäure,

welche bei der Zersetzung des Kochsalzes durch Schwefelsäure auftritt, und giebt dieselbe auf den Aescher. Aber die Salzsäure, welche man gewinnt, reicht für diesen Zweck nicht hin. Gossage hat nun gefunden, dass angefeuchtetes Schwefelcalcium leicht und vollständig durch 1 Aeq. Kohlensäure zerlegt wird. Man kann daher die Salzsäure auf eine Weise zu dem Aescher bringen, dass dabei nur Schwefelwasserstoffgas entweicht, nicht gleichzeitig Kohlensäuregas, welches der Verbrennung jedes Gases hinderlich sein würde, und was dann noch an Salzsäure fehlt, kann durch Kohlensäure ersetzt werden, die man auf irgend eine Weise bereitet.

Aufser dem Leblanc'schen Sodaprocesse, welcher am allerhäufigsten befolgt wird, sind noch einige andere mehr oder weniger taugliche in Vorschlag gebracht worden, von denen die interessantesten kurz erwähnt werden mögen. — In früheren Zeiten zersetzte man das Kochsalz durch Bleioxyd (Bleiglätte). In einem angefeuchteten Gemische von beiden Substanzen entsteht ein Bleioxychlorid und Aetznatron. Wegen des theuren Preises der Bleiglätte ist die Methode jetzt nicht mit Vortheil auszuführen. — Man zerlegt Kochsalz durch kohlensaures Kali (Pottasche), wo Chlorkalium und kohlensaures Natron entstehen; das Chlorkalium lässt sich mit Vortheil zur Alaunfabrication benutzen. — Man zerlegt Kochsalz durch kohlensaures Ammoniak. Das Kochsalz wird in dem dreifachen Gewichte kalten Wassers gelöst, und in die Lösung ein dem Gewichte des Kochsalzes gleiches Gewicht gepulvertes kohlensaures Ammoniak geschüttet. Es scheidet sich nach und nach zweifach kohlensaures Natron aus, welches durch eine Presse von der Salmiaklösung getrennt wird (Hemming und Dyer). — Man zerlegt salpetersaures Natron (Chilisalpeter) durch kohlensaures Kali (Pottasche), indem man die Salze gemeinschaftlich in Wasser löst; es krystallisirt zuerst salpetersaures Kali (gewöhnlicher Salpeter) aus, und kohlensaures Natron bleibt in Lösung. Bei niedrigem Preise des Natronsalpeters und hohem Preise des Kalisalpeters kann diese Methode, da wo die Pottasche wohlfeil ist, vortheilhaft sein. — Man zersetzt Glaubersalz durch kohlensaures Kali (Pottasche); aus der Lösung der beiden Salze krystallisirt zuerst schwefelsaures Kali aus und kohlensaures Natron bleibt aufgelöst — Nach Prückner verwandelt man Glaubersalz durch Glühen mit Kohlenstaub in Schwefelnatrium, zersetzt die Lösung des Schwefelnatriums durch Kupferoxyd (Kupferasche), wodurch Aetznatron und Schwefel-

kupfer entstehen, von denen das letztere auf Kupfervitriol verarbeitet werden kann; die Aetznatronlauge wird mit Kohlenstaub oder Sägespähnen eingedampft und der Rückstand calcinirt, wodurch man kohlensaures Natron erhält. — Man stellt sich auch wohl Schwefelbarium dar, indem man fein gemahlenen Schwerspath (schwefelsauren Baryt) mit Kohle oder mit dem brenzlichen Oele glüht, das man bei der trocknen Destillation von Knochen, behufs der Bereitung von kohlensaurem Ammoniak, als Nebenproduct gewinnt, zersetzt das Schwefelbarium durch Salzsäure, wodurch man Chlorbarium erhält, fällt die Lösung dieses Salzes mit der Auflösung des rohen kohlensauren Ammoniaks, dampft die Flüssigkeit zur Gewinnung von Salmiak ein und digerirt den Niederschlag von kohlensaurem Baryt mit einer Auflösung von schwefelsaurem Natron, wodurch man kohlensaures Natron in Auflösung und schwefelsauren Baryt als Bodensatz erhält, welchen letzteren man auf angegebene Weise wieder in Schwefelbarium verwandelt (Mitscherlich's Lehrbuch). — Man hat auch vorgeschlagen, das Glaubersalz durch Aetzbaryt zu zersetzen.

Die Prüfung der in den Handel kommenden Sodasorten auf ihren Gehalt an alkalischem Natron ist schon Seite 78 u. f. bei der Pottasche unter Alkalimetrie im Allgemeinnn besprochen worden. Man benutzt dazu entweder die Kaliprobesäure (Seite 87) und nimmt davon zu der Prüfung 66 Gran der Soda (oder ein Multiplum dieser Menge), wo dann die verbrauchten Säuregrade direct Procente anzeigen, oder man bereitet sich eine besondere Natronprobesäure (Seite 88), von welcher 100 Grade des Alkalimeters 170½ Gran kohlensaures Natron (= 100 Gran Natron) neutralisiren, und nimmt dann natürlich 100 Gran der Soda zur Prüfung. Der Multiplicator, mit welchem die Natronprocente zu multipliciren sind, um Procente von kohlensaurem Natron zu erhalten, ist 1,705.

Die erste der folgenden beiden Tabellen macht diese Multiplication unnöthig; sie zeigt die Procente von Natronhydrat und kohlensaurem Natron, welche den verschiedenen Procenten Natron (wasserfrei) entsprechen; sie ist der von Gay-Lussac für Kali berechneten gleich (Seite 85). Die zweite Tabelle giebt die Procente von krystallisirtem kohlensauren Natron an, welche den verschiedenen Procenten des wasserfreien kohlensauren Natrons entsprechen. Der Multiplicator für diese Tabelle ist 2,686.

Tabelle, welche die dem Natron entsprechenden Mengen von Natronhydrat und kohlensaurem Natron angiebt.

Von J. Otto.

Natron.	Natronhydrat.	Kohlensaures Natron.	Natron.	Natronhydrat.	Kohlensaures Natron.
1	1,29	1,70	40	51,52	68,28
2	2,57	3,41	41	52.80	69,98
3	3,86	5,12	42	54,09	71,69
4	5,15	6,83	43	55,38	73,40
5	6,44	8,53	44	56,67	75,11
6	7,73	10,24	45	57,96	76,81
7	9,01	11,95	46	59,24	78,52
8	10,30	13,65	47	60,58	80,23
9	11,59	15,36	48	61,92	81,93
10	12,88	17,07	49	63,11	83,64
11	14,17	18,77	50	64,40	85,35
12	15,45	20,48	51	65.69	87,05
13	16,74	22,19	52	66,97	88,76
14	18,03	23,91	53	68,26	90,47
15	19,32	25,60	54	69,55	92,18
16	20,61	27,31	55	71,84	93,88
17	21,89	29,02	56	73,13	95,59
18	23,18	30,72	57	74,41	97,30
19	24,47	33,43	58	75,70	99,00
20	25,76	34,14	59	76,89	—
21	27,05	35,84	60	77,28	—
22	28,33	37,55	61	78,57	—
23	29,62	39,26	62	79,85	—
24	30,91	40,97	63	81,14	—
25	32,20	42,67	64	82,43	—
26	33,49	44,38	65	83,72	—
27	34,77	46,09	66	85,01	—
28	36,06	47,79	67	86,29	—
29	37,35	49,50	68	87,58	—
30	38,64	51,21	69	88 87	—
31	39,92	52 91	70	90,16	—
32	41,21	54,62	71	91.45	—
33	42,50	56,33	72	92,73	—
34	43,79	58,04	73	94,02	—
35	45,08	59,74	74	95,31	—
36	46,37	61,45	75	96,60	—
37	47,65	63,16	76	97,89	—
38	48,94	64,86	77	99,17	—
39	50,23	66,57			

Tabelle, welche die dem wasserfreien kohlensauren Natron entsprechenden Mengen von krystallisirtem kohlensauren Natron anzeigt.

Von J. Otto.

Wasserf. kohlens. Natron.	Krystallisirtes kohlensaures Natron.	Wasserf. kohlens. Natron.	Krystallisirtes kohlensaures Natron.	Wasserf. kohlens. Natron.	Krystallisirtes kohlensaures Natron.
1	2,68	35	94,00	68	182,63
2	5,37	36	96,68	69	185,32
3	8,05	37	99,37	70	188,01
4	10,74	38	102,05	71	190,69
5	13,43	39	104,74	72	193,38
6	16,11	40	107,43	73	196.07
7	18,80	41	110,11	74	198,75
8	21,48	42	112,80	75	201,44
9	24,17	43	115,48	76	204.12
10	26,86	44	118,17	77	206,81
11	29,54	45	120,86	78	209,50
12	32,22	46	123,54	79	212.18
13	34,90	47	126,23	80	214,87
14	37,59	48	128,91	81	217,55
15	40,28	49	131,60	82	220,24
16	42,96	50	134,29	83	222,93
17	45,65	51	136,97	84	225,61
18	48,33	52	139,66	85	228,30
19	51,02	53	142,34	86	230,98
20	53,72	54	145,03	87	233.67
21	56,40	55	147,72	88	236.36
22	59,09	56	150,40	89	239.64
23	61,77	57	153,09	90	241,73
24	64,46	58	155,77	91	244,41
25	67,15	59	158,46	92	247,10
26	69,83	60	161,15	93	249,79
27	72,52	61	163,83	94	252,47
28	75,20	62	166,52	95	255.16
29	77.89	63	169,20	96	257,84
30	80,58	64	171,89	97	260,53
31	83,25	65	174,58	98	263.22
32	85,94	66	177,26	99	265,90
33	88,62	67	179,95	100	268,59
34	91,31				

Der Gebrauch dieser Tabellen bedarf wohl kaum einer Erläuterung. Gesetzt, man habe ein trocknes Sodasalz geprüft und den Gehalt zu 47 Proc. Natron gefunden, so erfährt man durch die erste Tabelle, dass dieser Gehalt an Natron einem Gehalte

von 80 Proc. wasserfreiem kohlensauren Natron entspricht, und aus der zweiten Tabelle ersieht man, dass dieser Gehalt von wasserfreiem kohlensauren Natron gleichkommt einem Gehalte von 214,8 Proc. krystallisirtem kohlensauren Natron. 100 Pfde. des Sodasalzes entsprechen also 80 Pfdn. trocknem und 214,8 Pfdn. krystallisirtem kohlensauren Natron.

Die Prüfung mit der Probesäure giebt nur dann ein zuverlässiges Resultat, wenn die Soda frei ist von Schwefelnatrium, schwefligsaurem und unterschwefligsaurem Natron. Kommen diese Verbindungen vor, so wird der Gehalt an alkalischem Natron zu hoch gefunden. Das Schwefelnatrium wird nämlich ebenfalls durch die Säure zersetzt, man kann sagen, neutralisirt, es entsteht schwefelsaures Natron und Schwefelwasserstoff entweicht; der Natriumgehalt der Schwefelverbindung wird also für Natron genommen. Auch das schwefligsaure Natron wird durch die Probesäure zerlegt und, weil dies Salz alkalisch reagirt und weil die deplacirte schweflige Säure mit dem Kohlensäuregase, wenigstens theilweis, entweicht, so muss auch dessen Natrongehalt wenigstens theilweis als alkalisches Natron angezeigt werden. Dasselbe gilt im Allgemeinen von dem unterschwefligsauren Natron, dessen Säure, nachdem sie durch die Probesäure frei gemacht worden, in Schwefel und schweflige Säure zerfällt. Das Vorhandensein dieser Verbindungen in der Soda lässt sich nicht schwierig darthun. Die schweflige Säure giebt sich beim Uebersättigen der Auflösung oder des Auszugs der Soda mit Schwefelsäure oder Salzsäure durch ihren eigenthümlichen bekannten Geruch zu erkennen, die unterschweflige Säure unter denselben Umständen durch das erwähnte Zerfallen in Schwefel und schweflige Säure, das Schwefelnatrium durch das Auftreten von Schwefelwasserstoff und dadurch, dass die Auflösung oder der Auszug der Soda eine Bleisalzlösung nicht weifs sondern schwarz fällt. Ist Schwefelnatrium vorhanden, so kann man mit ziemlicher Gewissheit annehmen, dass auch unterschwefligsaures Natron zugegen ist, da dies Salz durch Oxydation des Schwefelnatriums entsteht, und ebenso ist das Schwefelnatrium fast ohne Ausnahme begleitet von Aetznatron (siehe unten).

Das krystallisirte Sodasalz und die besseren Sorten der trocknen gereinigten Soda sind meist frei von den erwähnten, die Prüfung störenden, Verbindungen oder enthalten doch nur unbedeutende Mengen davon; die schlechten Sorten der trocknen gereinigten Soda so wie der Auszug der rohen Soda enthalten sie

aber meistens in beachtenswerther Menge, der letztere namentlich ist niemals frei von Schwefelnatrium. Um auch in diesen den Gehalt an alkalischem Natron (kohlensaurem oder ätzendem) mittelst der Probesäure genau erfahren zu können, haben Gay-Lussac und Welter das folgende Mittel angegeben. Man setzt zu der Auflösung oder dem Auszuge der für die Prüfung abgewogenen Menge dieser Sodasorten etwas chlorsaures Kali, dampft vorsichtig zur Trockne, glüht den trocknen Rückstand, löst ihn hierauf wieder in Wasser und prüft die Lösuug nun wie gewöhnlich. Durch das Glühen mit chlorsaurem Kali sind sowohl das Schwefelnatrium als auch das schwefligsaure und unterschwefligsaure Natron in schwefelsaures Natron verwandelt worden, dessen Gegenwart bei der Prüfung nun ohne allen Belang ist. Prüft man daher eine Soda erst, ohne sie auf angegebene Weise mit chlorsaurem Kali zu behandeln und dann nach der Behandlung mit diesem Salze, so lässt sich aus der Differenz der Resultate die Menge der fremden Beimengungen ersehen. Dies gilt indess doch nur für das Vorkommen von einfach Schwefelnatrium und schwefligsaurem Natron, welche durch chlorsaures Kali in neutrales schwefelsaures Natron verwandelt werden, nicht aber für das unterschwefligsaure Natron (NaO, S_2O_2), weil aus diesem zweifach schwefelsaures Natron entsteht, das natürlich mit dem vorhandenen Natron oder kohlensaurem Natron neutrales Salz bildet, also einen Theil des alkalischen Natrons hinwegnimmt.

Graham empfiehlt, eine Soda, welche Bleisalze schwarz fällt, welche also Schwefelnatrium enthält, erst wie gewöhnlich zu prüfen, dann zu der Auflösung oder dem Auszuge einer andern Probemenge einen Ueberschuss von neutraler Chlorcalciumlösung zuzusetzen, wodurch Chlornatrium entsteht, während kohlensaures Kali niederfällt. Die abfiltrirte Flüssigkeit enthält nun alles Schwefelnatrium, man prüft dieselbe auf gewöhnliche Weise. Der Unterschied in Procenten, welchen die beiden Proben ergeben, zeigt die Procente desjenigen Natrons an, welches als kohlensaures Natron in der Soda enthalten ist, z. B. die erste Probe giebt 20 Proc., die zweite nach dem Ausfällen mit Chlorcalcium 5 Proc., so enthält die Soda 15 Proc. Natron als kohlensaures Salz. Es liegt klar vor, dass neben dem Schwefelnatrium vorhandenes Aetznatron nach diesem Versuche ebenfalls für Schwefelnatrium genommen wird.

Zur Prüfung der Soda nach der Methode von Fresenius und Will (Seite 90) werden 4,84 Grm. derselben verwandt, wo

dann je 2 Centigramme der entwichenen Kohlensäure 1 Proc. kohlensaures Natron anzeigen (Seite 92). Enthält die Soda Schwefelnatrium, schwefligsaures oder unterschwefligsaures Natron, so würde, bei dem gewöhnlichen Verfahren, mit der Kohlensäure Schwefelwasserstoff oder schweflige Säure entweichen und deshalb die Menge der erstern ebenfalls zu hoch gefunden werden. Diesem Uebelstande beugt man nun sehr leicht dadurch vor, dass man zu dem Inhalte des Kolbens *A* (Seite 91 Fig. 7), das ist zu der Sodalösung, oder zu dem Sodaauszuge etwas gelöstes neutrales chromsaures Kali bringt*). Schwefelwasserstoff wie schweflige Säure werden dadurch zersetzt und es entweicht dann bei dem Versuche nur Kohlensäure. Da es einfacher ist, bei jeder Sodaprüfung ohne Weiteres ein wenig chromsaures Kali zuzusetzen als jedesmal eine Prüfung auf die genannten Verunreinigungen vorzunehmen, so kann man es sich zur Regel machen, stets etwas chromsaures Kali hinzuzufügen. Die Wasserbestimmung wird wie gewöhnlich ausgeführt (Seite 92). Enthält die Soda ätzendes Natron, was fast immer der Fall, wenn Schwefelnatrium vorkommt**), so hat man folgende Modification des Verfahrens eintreten zu lassen. Man wägt 4,84 Grm. der trocknen Soda ab, reibt dieselben mit 3 bis 4 Thln. reinem Quarzsand und etwa $\frac{1}{3}$ gepulvertem kohlensauren Ammoniak zusammen, bringt die Mischung in ein eisernes Schälchen, spühlt die Reibschale mit Sand nach, befeuchtet die Masse mit Wasser, oder wenn Schwefelnatrium vorhanden mit Aetzammoniakflüssigkeit, lässt eine Weile stehen und erhitzt alsdann gelinde, bis alles Wasser ausgetrieben, wo dann der Rückstand keine Spur von kohlensaurem Ammoniak enthält. Nach dem Erkalten bringt man die Masse, welche sich leicht aus dem Schälchen löst, in das Kölbchen *A*, spühlt das Schälchen mit Wasser nach und verfährt

*) Man setzt zu einer Lösung des rothen, sauren, chromsauren Kalis so lange Kalilauge, bis die Farbe derselben rein gelb geworden.

**) H. Rose hat erwiesen, dass das Schwefelnatrium und das Aeznatron in dem Auszuge der rohen Soda ein und derselben Ursache ihre Entstehung verdanken. Diese Ursache ist die Zersetzbarkeit des Schwefelcalciums durch Wasser. Ein Antheil dieses Sulphurets zerfällt nämlich mit Wasser in Kalkerdehydrat und Schwefelwasserstoff, welcher letztere mit einem andern Theile des Sulphurets Calciumsulphhydrat bildet. Indem nun beide Zersetzungsproducte auf das aufgelöste kohlensaure Natron wirken, entstehen kohlensaurer Kalk, Aetznatron und Natriumsulphhydrat.

nun wie gewöhnlich (Seite 94). Hat man rohe Soda zu untersuchen, so wird der eingedampfte Auszug auf gleiche Weise mit kohlensaurem Ammoniak und Aetznatron erhitzt. Dass aus der Differenz der Kohlensäuremenge zweier Versuche, von denen der eine ohne Behandlung mit kohlensaurem Ammoniak, der andere nach dieser Behandlung ausgeführt ist, die Menge des Aetznatrons berechnet werden kann, ist schon Seite 95 besprochen. Man hat die Differenz der aus den beiden Kohlensäurebestimmungen sich ergebenden Procente kohlensauren Natrons mit 0,5886 zu multipliciren, um die Procente an Aetznatron zu erfahren.

Zweifach kohlensaures Natron. *Natrum bicarbonicum*, auch wohl *Natrum carbonicum acidulum*. — Formel: $NaO, CO_2 + HO, CO_2$ oder $NaO, 2\,CO_2 + aq$. — Atomgewicht oder Aequivalent: 1052,5 oder 84,2. — In 100: Natron 37,06, Kohlensäure 52,26, Wasser 10,68. — Das Salz kann wie das zweifach kohlensaure Kali bereitet werden. Man leitet gewaschenes Kohlensäuregas durch eine Auflösung von einfach kohlensaurem Natron. War die Auflösung concentrirt, so scheidet sich das Salz als krystallinisches Pulver aus, war sie verdünnter, so erhält man grofse Krystalle. — Sehr zweckmäfsig wird es nach Berzelius auf die folgende Weise dargestellt. Man zerreibt 1 Thl. krystallisirtes einfach kohlensaures Natron sehr fein, mengt es mit 3 Thln. völlig trocknem oder 4 Thln. an der Luft verwittertem kohlensauren Natron, und lässt zu dem Gemenge, das man in ein passendes Gefäfs bringt, etwa in einen geräumigen Kolben oder in eine sehr weite Glasröhre, gewaschenes Kohlensäuregas treten. Die Absorption der Kohlensäure erfolgt unter Wärmeentwickelung und sie ist als beendet anzusehen, wenn das Gemenge wieder erkaltet. Um einen Rückhalt von neutralem Salze zu entfernen, lässt man durch das Salz in einem Glastrichter oder einem anderen passenden Gefäfse kaltes Wasser gehen, dann trocknet man es rasch in sehr gelinder Wärme. Das Salz wird auf diese Weise in grofser Menge an Orten bereitet, wo Kohlensäure der Erde entströmt, z. B. an Säuerlingen und in Dunsthöhlen, oder wo Kohlensäure durch Gährung frei wird. Man stellt dann nämlich verwittertes kohlensaures Natron oder ein Gemenge von diesem und von gepulvertem krystallisirten Salze, zu dünnen Lagen ausgebreitet, in die Kohlensäure-Atmosphäre.

Das zweifach kohlensaure Natron krystallisirt in geschobenen vierseitigen Tafeln. Es schmeckt schwach alkalisch, reagirt auch auf die Reactionspapiere, jedoch sehr schwach, alkalisch. In

trockner Luft hält es sich unverändert, in feuchter Luft entlässt es allmälig Kohlensäure. Beim Erhitzen giebt es Wasser und Kohlensäure und es bleibt neutrales Salz zurück. Es bedarf 11,2 Thle. Wasser von 0° C., 10 Thle. von 10°, 9 Thle. von 20° und 6 Thle. von 70°, um aufgelöst zu werden. Ueber 70° C. wird die Auflösung zerlegt, es entweicht Kohlensäure, und sie enthält anderthalb kohlensaures Natron. Auch wenn die Auflösung bei gewöhnlicher Temperatur verdunstet, geht Kohlensäure weg. Die kalt bereitete Lösung fällt Kalk- und Magnesiasalze nicht.

Mit dem Alkalimeter geprüft (Seite 78), sollte der Gehalt an Natron in dem zweifach kohlensauren Natron zu 37 Proc. gefunden werden, aber man findet in dem im Handel vorkommenden Salze gewöhnlich 40 Proc. Natron, weil dies etwas neutrales kohlensaures Natron enthält. Durch ein wenig kaltes Wasser kann letzteres Salz, wie schon erwähnt, leicht entfernt werden. Die Prüfung auf Verunreinigungen ist im Allgemeinen wie die des neutralen Salzes (Seite 161). Die kalt bereitete Auflösung darf nicht stark alkalisch reagiren; mit Kalilauge übergossen, darf nicht Ammoniak entwickelt werden.

Das zweifach kohlensaure Natron wird in grofser Menge zur Darstellung der künstlichen Mineralwässer, zur Bereitung des *Soda-powder* der Engländer und des Sodawassers der Amerikaner benutzt, und macht einen Bestandtheil des Brausepulvers (*Pulvis aërophorus*) aus. Das *Soda-powder* ist ein Gemisch von gleichen Theilen vollkommen trockner Weinsteinsäure und zweifach kohlensaurem Natron, welches in Wasser geworfen während der heftigen Entwickelung des Kohlensäuregases gotrunken wird. Man giebt auch wohl das zerriebene Natronsalz (etwa 10 bis 15 Gran) in blaue Papierkapseln und die zerriebene Weinsteinsäure in derselben Menge in weifse Papierkapseln; zum Gebrauch löst man dann den Inhalt einer blauen Kapsel und den Inhalt einer weifsen Kapsel, jeden für sich, in einem halben Glase Wasser auf, giefst beide Flüssigkeiten zusammen und trinkt sie während des Moussirens. Das *Seidlitz-powder* enthält ebenfalls zweifach kohlensaures Natron neben Weinstein und Glaubersalz. Zum Brausepulver mischt man 1 Thl. fein zerriebene Weinsteinsäure mit 1 Thl. fein zerriebenem zweifach kohlensauren Natron und $\frac{1}{2}$ Thl. kohlensaurer Magnesia der Officinen und bewahrt das Gemisch in einem Glase an einem trocknen Orte auf. Eine halbe Drachme *pro Dosi* ist eine passende Menge. Es wird, in Wasser gerührt, während des Aufbrausens genommen.

Anderthalb kohlensaures Natron. Krystallisirt. Formel: $2\, NaO, 3\, CO_2 + 4\, aq$. — In 100: Natron 37,95, Kohlensäure 40,14, Wasser 21,81. — Das Salz findet sich an den Ufern der Natronseen in der Provinz Sukena in Afrika, von wo es unter dem Namen Trona ausgeführt, ferner in Aegypten und endlich in Mexico, wo es Urao genannt wird (siehe Soda, Seite 163). Man erhält es beim Erkalten der eingekochten Auflösung des zweifach kohlensauren Natrons, auch wenn man auf eine Auflösung von 10 Thln. einfach kohlensaurem Natron und 15 Thln. zweifach kohlensaurem Natron in 190 Thln. Wasser, vorsichtig Weingeist giefst, wo es an der Berührungsfläche der beiden Flüssigkeiten nach einigen Tagen auskrystallisirt, während am Boden einfach und zweifach saures Salz anschiefsen (Winkler). Es bildet kleine durchsichtige Prismen (2 und 1gliedrig), die sich an der Luft nicht verändern, welche aber beim Erwärmen die Kohlensäure leichter entlassen als das doppeltkohlensaure Salz, ohngeachtet ihr Kohlensäuregehalt geringer ist, als der dieses Salzes. — Das aus der Theorie berechnete kohlensaure Wasser, angenommen, dass es wie das eine Hydrat der kohlensauren Magnesia zusammengesetzt wäre, würde die Formel: $HO, CO_2 + HO, 2\, HO$ haben, welche Formel das anderthalb kohlensaure Natron giebt, wenn man an die Stelle der 2 Aeq. Wasser im letzten Theile derselben 2 Aeq. des kohlensauren Natrons mit 1 Aeq. Wasser bringt. Substitutionen dieser Art scheinen bei der Bildung von kohlensauren und oxalsauren Doppelverbindungen häufig vorzukommen. Das zweifach kohlensaure Kali kann aus der Formel abgeleitet werden, wenn man an die Stelle des ersten HO kohlensaures Kali bringt und die anderen 2 HO weglässt (Graham).

Salpetersaures Natron. Cubischer Salpeter. Chilisalpeter. — Formel: NaO, NO_5. — Atomgewicht oder Aequivalent: 1065,8 oder 85,26. — In 100: Natron 36,60, Salpetersäure 63,40. — Das Salz kann durch Neutralisation von kohlensaurem Natron mittelst Salpetersäure und Abdampfen erhalten werden, wird aber nur selten auf diesem Wege dargestellt, da es in beträchtlicher Menge in der Natur vorkommt. Im Districte Atacama, an der Grenze von Chile und Peru, kommt es sehr verbreitet in mit Thon bedeckten Lagern von wechselnder Dicke vor, und wird von hier ab in beträchtlicher Menge, und fast rein, unter dem Namen Chilisalpeter in den Handel gebracht. Hofstetter fand darin: 94,3 salpetersaures Natron, 0,43 salpetersaures Kali, 0,86 salpetersaure Magnesia, 2,0 Chlornatrium, 0,24 schwefelsaures Kali,

2,0 Feuchtigkeit, 0,2 unlösliche Theile; Wittstein fand: 99,6 salpetersaures Natron, 0,4 Chlornatrium. Durch Umkrystallisiren kann das Salz, wenn nöthig, gereinigt werden.

Das salpetersaure Natron krystallisirt in stumpfen Rhomboëdern, daher der Name cubischer Salpeter (Seite 114). Es löst sich bei gewöhnlicher Temperatur in etwas mehr als dem gleichen Gewichte Wasser unter starker Kälteerzeugung und zeigt Neigung, an der Luft feucht zu werden. Beim Erhitzen verhält es sich wie gewöhnlicher Salpeter. Mit brennbaren Körpern gemengt, brennt es viel langsamer ab, als dieser, und kann deshalb nicht, anstatt desselben, zur Schiefspulverfabrikation angewandt werden.

Man benutzt den Chilisalpeter zur Darstellung der Salpetersäure (II. 1. 122), und reinigt ihn hierzu von Chloriden, wenn die Säure ganz rein werden soll, am besten nach der beim Kalisalpeter angegebenen Methode von Grote (Seite 114). Auch zur Darstellung von Kalisalpeter und kohlensaurem Natron wird der Chilisalpeter angewandt (Seite 113).

Salpetrigsaures Natron: NaO, NO_3. — Wird wie das entsprechende Kalisalz dargestellt. Es krystallisirt in Rhomboëdern, ist luftbeständig, löst sich leicht in Wasser, nicht in Weingeist.

Unterchlorigsaures Natron: NaO, ClO. Wird wie das entsprechende Kalisalz erhalten. Durch Einleiten von Chlorgas in eine Auflösung von kohlensaurem Natron entsteht eine Bleichflüssigkeit, welche die Namen Chlornatronflüssigkeit und *Eau de Labarraque* führt. Dieselbe gleicht vollkommen der analogen Chlorkaliflüssigkeit, dem *Eau de Javelle* und es kann hinsichtlich der Constitution derselben ganz auf das verwiesen werden, was Seite 122 u. f. gesagt worden ist.

Chlorigsaures Natron: NaO, ClO_3. Siehe Seite 130 und II. 1. Seite 472.

Chlorsaures Natron. — Formel: NaO, ClO_5. — Atomgewicht oder Aequivalent: 1333,2 oder 106,74. — In 100: Natron 29,3, Chlorsäure 70,7. — Das Salz kann direct durch Neutralisiren von Chlorsäure mit kohlensaurem Natron und Abdampfen der Lösung zur Krystallisation erhalten werden. Am vortheilhaftesten bereitet man es indess auf dem von Hopfer de l'Orme gezeigten Wege. Man löst 1 Aeq. krystallisirtes kohlensaures Natron (7 Thle.) und 2 Aeq. krystallisirte Weinsteinsäure ($7^7/_{10}$ Thle.) in dem dreifachen Gewichte (45 Thln.) kochendem Wasser auf,

setzt zu der so erhaltenen Auflösung von zweifach weinsaurem Natron 1 Aeq. chlorsaures Kali (6 Thle.) hinzu, erhitzt einige Zeit und lässt erkalten, wobei Weinstein (zweifach weinsaures Kali) auskrystallisirt, während chlorsaures Natron in Auflösung bleibt. Die abgegossene Flüssigkeit wird zur Krystallisation verdampft und das erhaltene Salz durch Umkrystallisiren gereinigt.

Das chlorsaure Natron krystallisirt nach Mitscherlich in Tetraëdern, es löst sich in Wasser leicht auf, weit leichter als das chlorsaure Kali, wird selbst an der Luft etwas feucht und auch in Weingeist ist es leicht löslich. In seinem übrigen Verhalten gleicht es fast ganz dem chlorsauren Kali. Wegen der Leichtlöslichkeit in Wasser kann es nicht durch Krystallisation von Chlornatrium getrennt werden, und man kann es deshalb nicht wie das chlorsaure Kali durch Hineinleiten von Chlorgas in Natronlauge etc. darstellen.

Ueberchlorsaures Natron: NaO, ClO_7. Ein zerfliefsliches auch in Alkohol lösliches Salz, das direct aus der Säure und Base zusammengesetzt werden kann.

Bromsaures Natron: NaO, BrO_5. Wird wie das analoge Kalisalz erhalten. Krystallisirt über + 4° C. aus der wässerigen Auflösung, nach Löwig, in wasserfreien kleinen glänzenden Krystallen, deren Form mit der des bromsauren Kalis und chlorsauren Natrons übereinstimmt, deren Grundform nämlich ein Tetraëder ist. Es schmilzt beim Erhitzen und giebt Sauerstoff aus mit Zurücklassung von Bromnatrium. Bei gewöhnlicher Temperatur löst es sich in nicht völlig 3 Thln. Wasser. Unter — 4° C. krystallisirt das Salz, nach Löwig, in Verbindung mit Wasser in langen vierseitigen Nadeln, welche an der Luft verwittern.

Jodsaures Natron: NaO, JO_5. — Atomgewicht oder Aequivalent: 2475,5 oder 198. — In 100: Natron 15,75, Jodsäure 84,24. — Das Salz wird wie das Kalisalz erhalten. Verdampft man die Auflösung von jodsaurem Natron und Chlornatrium, welche man, nach Liebig, durch Behandeln von Jod mit Chlor etc. erhält (II. 1. S. 539), so scheidet sich das jodsaure Natron aus, weil es schwer löslich ist, und kann dann durch Umkrystallisiren leicht gereinigt werden.

Das Salz kann unter verschiedenen Umständen mit sehr verschiedenen Mengen von Wasser krystallisiren.

Beim Verdampfen der Auflösung an mäfsig warmer Luft und beim Abkühlen einer heifs bereiteten concentrirten Auflösung entstehen, nach Rammelsberg und Penny, seidenglänzende, zu

Büscheln vereinigte Nadeln, welche 2 Aeq. (8,5 Proc.) Wasser enthalten, die sie bei 150° C. verlieren. Beim Erkalten einer verdünnten Lösung bilden sich, nach Penny, lange vierseitige Säulen, welche 6 Aeq. (21,5 Proc.) Wasser enthalten. Verdunstet eine Lösung unterhalb + 5° C. freiwillig, so schiefsen daraus, nach Rammelsberg, wasserhelle achtseitige Säulen an, die 10 Aeq. Wasser enthalten. Diese verwittern an der Luft sehr schnell, indem sie 8 Aeq. Wasser entlassen. Ueber + 5° C. verwandeln sie sich in ein Aggregat von Krystallen mit 2 Aeq. Wasser, während, auf der andern Seite, diese letzteren sich unterhalb + 5° C. in Krystalle mit 10 Aeq. (31,5 Proc.) Wasser verwandeln (Rammelsberg). Nach Millon ist das bei oder über 70° C. entstandene Salz wasserfrei. Lässt man, nach Millon, das Salz aus einer Auflösung bei 20° C. krystallisiren, so schiefsen anfangs schöne Octaëder an, welche 6 Aeq. Wasser enthalten, später erscheinen Nadeln mit 4 Aeq. Wasser und endlich die oben erwähnten seidenartigen Büschel des Salzes mit 2 Aeq. Wasser. Auch das Salz mit 10 Aeq. wurde von Millon bei niederer Temperatur erhalten und aufserdem noch zwei Salze mit 16 und 12 Aeq. Wasser. Alle Krystalle, welche mehr als 2 Aeq. Wasser enthalten, entlassen das Wasser bis auf 2 Aeq., wenn man sie bei gewöhnlicher Temperatur unter einer Glocke über Schwefelsäure stehen lässt und bei 150° C. wird das Salz wasserfrei. Das wasserfreie Salz schmilzt beim Erhitzen und giebt Sauerstoff und etwas Jod mit Hinterlassung von alkalischem Jodür. Es löst sich bei gewöhnlicher Temperatur in ohngefähr 14 Thln. Wasser auf und ist unlöslich in Weingeist.

Penny giebt an, dass er durch Behandeln von jodsaurem Natron mit weniger oder mehr Salpetersäure wasserfreies zweifach und dreifach jodsaures Natron erhalten habe. Eine mit Schwefelsäure versetzte Lösung des neutralen Salzes lieferte Rammelsberg zuerst neutrales Salz, dann Jodsäure.

Jodsaures Natron mit Jodnatrium. Wenn man Jod in mäfsig concentrirter Natronlauge auflöst, bis dieselbe anfängt sich zu färben, und wenn man die Auflösung dann unterhalb + 15° C. freiwillig verdunsten lässt, so entstehen darin, nach Mitscherlich, gerade abgestumpfte regelmäfsige sechsseitige Säulen, deren Zusammensetzung mit der Formel: $NaJ + NaO, JO_5 + 20$ aq. übereinstimmt, die also eine wasserhaltige Verbindung von Jodnatrium mit jodsaurem Natron sind. Diese Formel entspricht auch ihrem Verhalten; heifses Wasser und Weingeist lösen

nämlich Jodnatrium daraus auf und lassen jodsaures Natron zurück. Die Formel: NaO, JO_2 + 10 aq., welche man ebenfalls für die Verbindung aufstellen kann, ist unwahrscheinlich.

Auf ähnlichem Wege, so wie durch Uebergiefsen von jodsaurem Natron mit einer gesättigten Auflösung von Jodnatrinm und mehrtägiges Stehenlassen, erhielt Penny Krystalle, deren Zusammensetzung der Formel: 3 NaJ, 2 (NaO, JO_5) + 38 aq. entsprach.

Jodsaures Natron mit Chlornatrium. Eine nach der Formel: NaCl + NaO, JO_5 + 12 aq. zusammengesetzte Verbindung krystallisirt, nach Rammelsberg, bisweilen aus der Flüssigkeit, aus welcher sich das durch Einleiten von Chlorgas in eine Auflösung von jodsaurem Natron und Natronhydrat entstandene überjodsaure Natron abgeschieden hat. Sie bildet luftbeständige vierseitige Prismen; Wasser nimmt Kochsalz daraus auf mit Hinterlassung von jodsaurem Natron mit 2 Aeq. Wasser.

Ueberjodsaures Natron. Das nach II. 1. Seite 542 und 543 dargestellte schwerlösliche überjodsaure Natron, welches den Ausgangspunkt für die Bereitung der Ueberjodsäure abgiebt, ist das sogenannte basische Salz: 2 NaO, JO_7 + 3 aq. Es entlässt den Sauerstoff vollständig erst bei sehr hoher Temperatur, wo dann natürlich NaO, NaJ zurückbleibt. Bei geringer Hitze giebt es nach Magnus und Ammermüller nur $^3/_4$ des Sauerstoffs (6 Aeq.) aus; woraus der dabei bleibende Rückstand besteht, lässt sich nicht mit Genauigkeit sagen. Durch Sättigen des basischen Salzes mit Ueberjodsäure kann das neutrale Salz: NaO, JO_7 krystallisirt erhalten werden.

Verbindungen der Phosphorsäure mit Natron. Die Phosphorsäure bildet mit Natron dreibasische, zweibasische und einbasische Salze (gewöhnliche Phosphorsäure- oder $_c$Phosphorsäure-, Paraphosphorsäure- oder $_b$Phosphorsäure- und Metaphosphorsäure- oder $_a$Phosphorsäure-Salze). Es giebt drei Natronsalze, welche zu der dreibasischen Klasse gehören, sie sollen unter ihren älteren Namen beschrieben werden.

Phosphorsaures Natron, gewöhnliches phosphorsaures Natron; $_c$phosphorsaures Natron: *Natron phosphoricum* der Officinen. — Ohne Krystallwasser; Formel: (HO, 2NaO), $_cPO_5$. — Atomgewicht oder Aequivalent: 1785 oder 143. — In 100: Natron 43,7, Basisches Wasser 6,3, Phosphorsäure 50. — Krystallisirt; Formel: (HO, 2NaO), $_cPO_5$ + 24 aq. — Atomgewicht oder Aequivalent: 4485 oder 359. — In 100: Natron

17,4, Basisches Wasser 2,50, Phosphorsäure 19,90, Krystallwasser 60,2. — Man neutralisirt die unreine, Kalk und Schwefelsäure enthaltende, Phosphorsäure, welche man durch Digestion von gebrannten Knochen mit Schwefelsäure erhält (II. 1. 374) in der Wärme mit kohlensaurem Natron, setzt dann noch einen kleinen Ueberschuss von diesem Salze hinzu, filtrirt oder colirt die Flüssigkeit von dem ausgeschiedenen phosphorsauren Kalke und dampft dieselbe zur Krystallisation ab. Das erhaltene Salz kann durch Umkrystallisiren von der geringen Menge schwefelsauren Natrons; welche dabei befindlich ist, gereinigt werden.

Das phosphorsaure Natron krystallisirt in schiefen rhombibischen Säulen (2 und 1 gliederig), welche ohne zu zerfallen, leicht verwittern und bemerkbar alkalisch sind. Es krystallisirt besonders gut aus einer Auflösung, welcher etwas kohlensaures Natron zugesetzt worden ist. Der Geschmack des Salzes ist kühlend salzig, weniger unangenehm, als der des Glaubersalzes und Bittersalzes, für welche es bisweilen als abführendes Mittel angewandt wird. Es ist in vier Theilen kaltem Wasser auflöslich, schmilzt bei gelindem Erwärmen in seinem Krystallwasser und entlässt dieses (24 Aeq.); das basische Wasser (1 Aeq.) wird stärker zurückgehalten, entweicht aber in hoher Temperatur ebenfalls (siehe paraphosphorsaures Natron). Die Auflösung des Salzes absorbirt viel Kohlensäuregas und fällt aus einer Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd einen gelben Niederschlag, welcher 3 AgO, $_cP_2O_5$ ist, so dass also sowohl das Natron als auch das basische Wasser durch Silberoxyd vertreten werden; die über dem Niederschlage stehende Flüssigkeit reagiert sauer, weil sie neben salpetersaurem Natron auch salpetersaures Wasser (Salpetersäurehydrat) enthält (siehe hierüber II. 1. S. 380 u. f. *).

Aus einer heifs gesättigten Auflösung des phosphorsauren Natrons krystallisirt bei einer Temperatur von 30° C. ein Salz aus, welches nicht 24, sondern nur 14 Aeq. Wasser enthält.

Das phosphorsaure Natron der Officinen muss farblos, und nicht zu stark verwittert sein. Die wässerige Auflösung mus durch Silbersolution gelb gefärbt werden, und der Niederschlag muss

*) Daselbst ist der Gehalt des Salzes an Krystallwasser zu 26 Aeq. angegeben, nach Versuchen von Malaguti. Fresenius hat indess gefunden, dass der früher von Berzelius und Graham ermittelte Wassergehalt (24 Aeq.) der richtigere ist, und auch Limprecht hat denselben im hiesigen Laboratorium bestätigt, wenigstens stets nur höchstens ½ Aeq. Wasser mehr erhalten.

sich auf Zusatz von Salpetersäure vollständig auflösen (Chloride); nach dem Ansäuern mit Salzsäure darf dieselbe nicht durch eine Auflösung von Chlorbarium gefällt werden (Schwefelsäure-Salze); auch nicht durch Schwefelwasserstoff (Arsen). Wird das Salz, wie oben angegeben, aus kalkhaltiger Phosphorsäure bereitet, so scheidet sich ein etwaiger Arsengehalt derselben beim Neutralisiren mit kohlensaurem Natron als arsenigsaurer Kalk aus. Soll aus Phosphor bereitete Phosphorsäure zur Darstellung desselben verwandt werden, so muss man die Säure vorher durch Schwefelwasserstoff von Arsen befreien. Mir ist einmal ein sehr arsenhaltiges Salz vorgekommen.

Basisches phosphorsaures Natron (sogenanntes); Wasserfrei; Formel; 3NaO, ${}_cPO$. — Atomgewicht oder Aequivalent 2062,5 oder 165,2. In 100: Natron 56,6, Phosphorsäure 43,4. — Krystallisirt; Formel: 3NaO, ${}_cPO_5$ + 24 aq.; Atomgewicht oder Aequivalent 4762,5 oder 381,2. In 100: Natron 24,55, Phosphorsäure 18,78, Wasser 56,67.

Erhitzt man 1 Aeq. des gewöhnlichen phosphorsauren Natrons oder 1 Aeq. paraphosphorsaures Natron mit 1 Aeq. Natronhydrat, so entsteht diese Verbindung durch Aufnahme von 1 Aeq. Natron, desgleichen wenn man ein 1 Aeq. des gewöhnlichen phosphorsauren Natrons mit 1 Aeq. kohlensauren Natron glüht.

Wird eine Auflösung des gewöhnlichen phosphorsauren Natrons mit einem Ueberschusse von Natronlauge erhitzt und verdampft, so erhält man das wasserhaltige Salz in dünnen, sechsseitigen Säulen mit flachen Enden. Diese Krystalle sind an der Luft unveränderlich, aber die Auflösung derselben absorbirt äusserst schnell Kohlensäure und selbst die schwächsten Säuren entziehen dem Salze ein Drittheil des Alkalis. Die Krystalle lösen sich in 5 Thln. Wasser von 15° C. auf schmelzen bei 77° C. in ihrem Krystallwasser und entlassen es. Selbst nach dem Rothglühen ist das zurückbleibende Salz noch dreibasisch, und bringt die Auflösung desselben in Silberlösungen den gelben Niederschlag hervor, welchen das gewöhnliche phosphorsaure Natron hervorbringt. Die über dem Niederschlage stehende Flüssigkeit ist aber nicht sauer, weil sie nur salpetersaures Natron enthält. Das basische Wasser des gewöhnlichen phosphorsauren Natrons ist in diesem Salze also durch Natron vertreten und es ist daher streng genommen nicht basisch.

Zweifach phosphorsaures Natron, saures phosphorsaures Natron (sogenanntes). — Ohne Krystallwasser; Formel:

$(2HO, NaO), {}_cPO_5$. — Atomgew. oder Aequival. 1507,5 oder 120,8. In 100: Natron 25,9, basisches Wasser 14,9, Phosphorsäure 59,2. Krystallisirt; Formel: $(2HO, NaO), {}_cPO_5 + 2$ aq. — Atomgewicht oder Aequivalent: 1732,5 oder 138,8. In 100: Natron 22,25, basisches Wasser 12,98, Phosphorsäure 51,49, Krystallwasser 12,98. Wenn man zu einer Auflösung von gewöhnlichem phosphorsauren Natron so lange von einer Auflösung von gewöhnlicher Phosphorsäure (Phosphorsäureterhydrat) hinzusetzt, bis dieselbe mit Chlorbarium keinen Niederschlag mehr hervorbringt, so hat man das Salz in Auflösung. Bei kalter Witterung erhält man Krystalle daraus, die stark sauer reagiren und deren gewöhnliche Form eine gerade rhombische Säule ist, mit einem gröfseren Winkel von 93° 54′. Das Salz ist nach Mitscherlich aber dimorph, indem es bisweilen in anderen geraden rhombischen Säulen auftritt, welche einen kleineren Winkel von 78° 30′ haben, deren Enden durch Pyramidenflächen gebildet werden, und welche mit dem zweifach arsensauren Natron isomorph sind.

Wie die beiden vorhergehenden Salze, giebt auch dies mit Silbersolution einen gelben Niederschlag von dreibasisch phosphorsaurem Silberoxyd $(3\ AgO, {}_cP_2O_5)$ und die über demselben stehende Flüssigkeit muss natürlich sehr sauer sein, da bei der Zersetzung 2 Aeq. Salpetersäurehydrat entstehen. Bei starkem Erhitzen des zweifach kohlensauren Natrons gehen die 2 Aeq. basisches Wasser weg und es bleibt metaphosphorsaures Natron zurück (s. dies).

Um die Gleichheit der Constitution der eben besprochenen drei phosphorsauren Salze zu zeigen, möge die Zusammensetzung derselben ohne Berücksichtigung des Krystallwassers noch einmal neben einander gestellt werden.

Gewöhnliche Namen.	
Gewöhnl. (neutral.) phosphors. Natron	$(HO\ NaO\ NaO), {}_cPO_5$
Basisches phosphorsaures Natron	$(NaO\ NaO\ NaO), {}_cPO_5$
Saures phosphorsaures Natron	$(HO\ HO\ NaO), {}_cPO_5$

Man sieht, dass basisch phosphorsaure Salze diejenigen genannt werden, in welchen kein Wasser als Base vorhanden ist, neutrale Salze diejenigen, welche 1 Aeq. Wasser als Base enthalten, und saure Salze diejenigen, in welchen 2 Aeq. Wasser als Base vorkommen. Vergleiche II. 1. 385 und 387.

Paraphosphorsaures Natron, pyrophosphorsaures Natron, ${}_b$phosphorsaures Natron. — Wasserfrei; Formel: $2NaO, {}_bP_2O_5$. — Atomgew. oder Aequival.: 1672,5 oder 134,0. In 100:

Natron 46,57, Phosphorsäure 53,43. — Krystallisirt: Formel: $2\,NaO$, $_bP_2O_5 + 10$ aq. — Atomgewicht und Aequival.: 2797,5 und 224,0. In 100: Natron 27,85, Phosphorsäure 31,96, Wasser 40,19 — Das gewöhnliche phosphorsaure Natron verliert in der Rothglühhitze das Krystallwasser und das basische Wasser und hinterlässt dies Salz. Nach dem Auflösen der geglühten Masse in Wasser erhält man durch Verdampfen säulenförmige Krystalle (2 und 1 gliederig), welche luftbeständig sind, und welche sich in Wasser weniger leicht als das gewöhnliche phosphorsaure Natron auflösen. Sie enthalten 10 Aeq. Wasser; ihre Auflösung reagirt bemerkbar alkalisch, und fällt aus einer Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd einen weifsen Niederschlag von paraphosphorsaurem Silberoxyd ($2\,AgO$: PO_5) die über demselben stehende Flüssigkeit ist neutral. Durch Kochen der Auflösung des Salzes mit Salpetersäure wird 1 Aeq. Wasser als Base wieder aufgenommen und es entsteht das gewöhnliche phosphorsaure Natron. — Es ist bemerkenswerth, dass die in Wasser unlöslichen paraphosphorsauren Salze, das Silbersalz mit eingeschlossen, in beträchtlicher Menge sich in einer Auflösung von paraphosphorsaurem Natron auflösen. — Paraphosphorsaures Kali und Ammoniumoxyd können in Auflösung existiren, beim Krystalliren erhält man aber gewöhnliche phosphorsaure Salze.

Zweifach paraphosphorsaures Natron (HO, NaO), $_bP_2O_5$ kann durch vorsichtiges Erhitzen des zweifach phosphorsauren Natrons erhalten werden. Es krystallisirt nicht, und seine Auflösung reagirt sauer.

Metaphosphorsaures Natron. $_a$phosphorsaures Natron; — Formel: NaO, $_aP_2O_5$. — Atomgewicht oder Aequivalent: 1282,8 oder 102,8. In 100: Natron 36,35, Phosphorsäure 69,65. Das zweifach phosphorsaure Natron und das phosphorsaure Natron-Ammoniak (siehe dies bei den Ammoniumsalzen), enthalten nur 1 Aeq. feuerbeständige Base und liefern daher, bis zum Rothglühen erhitzt, das metaphosphorsaure Natron. Da das phosphorsaure Natron-Ammoniak leicht zu erhalten ist, so eignet sich dasselbe vorzüglich zur Darstellung des metaphosphorsauren Natrons. —

Das Salz schmilzt bei anfangender Rothglühhitze und es bleibt nach dem Abkühlen ein farbloses Glas, welches in feuchter Luft zerfliefst, sich in Wasser sehr leicht auflöst, in Alkohol aber nicht löslich ist. Die Auflösung desselben reagirt schwach sauer, und diese saure Reaction kann durch Zusatz von 4 Proc. kohlensaurem Natron vernichtet werden. Durch Verdampfen der Auflösung er-

hält man keine Krystalle, sie trocknet zu einer durchsichtigen Haut ein, welche im Aeufsern dem arabischen Gummi gleicht und welche bei gewöhnlicher Temperatur etwas mehr als 1 Aeq. Wasser zurückhält. Setzt man eine Auflösung des metaphosphorsauren Natrons zu neutralen und nicht zu sehr verdünnten Auflösungen von Erd- und Metallsalzen, so fallen unlösliche, wasserhaltige, metaphosphorsaure Salze nieder, welche sämmtlich weich oder halbflüssig sind. Der metaphosphorsaure Kalk hat die Consistenz von venetianischem Terpentin. Die Veränderung, welche das wasserhaltige metaphosphorsaure Natron beim Erhitzen erleidet, dass es dabei nämlich in paraphosphorsaures Salz übergeht, indem das Constitutionswassser zu basischem Wasser wird, ist schon II. 1. 390 besprochen worden.

Phosphorigsares Natron. Wie das Kalisalz zu erhalten. Schwierig krystallisirend in stumpfen Rhomboëdern; in Wasser uud Weingeist auflöslich.

Unterphosphorigsaures Natron. Wie das Kalisalz zu erhalten. Zerfliefslich, auch in Weingeist löslich; durch Verdampfen der wässerigen Lösung in perlglänzenden Tafeln zu erhalten.

Zweifach borsaures Natron. Borax. — Wasserfrei. Formel: $NaO, 2\ BO_3$. Atomgewicht oder Aequivalent: 1262,2 oder 101,223. In 100: Natron 30,90, Borsäure 69,1. — Gewöhnlicher krystallisirter Borax. Formel: $NaO, 2\ BO_3 + 10\ aq$. Atomgewicht oder Aequivalent: 2387,2 oder 191,10. In 100: Natron 16,3, Borsäure 36,6, Wasser 47,1. — Octaëdrischer Borax. Formel: $NaO,\ 2\ BO_3 + 5\ aq$. Atomgewicht oder Aequivalent: 1824,7 oder 146. In 100: Natron 21,37, Borsäure 47,81, Wasser 30,82. — Borax ist in dem Wasser einiger Seen der Tartarei, China's und Thibets enthalten und setzt sich aus diesen beim Verdunsten des Wassers ab. Man bringt ihn von Indien aus im rohen Zustande, beschmiert mit einer fettigen Masse, unter dem Namen Tinkal in den Handel. Um aus diesem rohen Borax den gereinigten (raffinirten) Borax zu erhalten, wird derselbe durch Waschen mit verdünnter Natronlauge von dem Fette befreit, dann in kochendem Wasser gelöst, die Lösung auf 100 Pfd. des Salzes mit 10 Pfd. kohlensaurem Natron versetzt, und nach dem Ablagern der trübenden Substanzen die klare Lauge in Krystallisationsgefäfsen sehr langsam erkalten gelassen. Auch durch Behandeln mit schwacher Kalkmilch, Auflösen in Wasser unter Zusatz von etwas Chlorcalcium und Krystallisiren der Lauge wird

der Tinkal gereinigt. Nur bei Verarbeitung sehr grofser Mengen von Borax erhält man die grofsen Krystalle, welche im Handel vorkommen. In früheren Zeiten wurde diese Reinigung vorzüglich in Venedig ausgeführt, daher der Name venetianischer Borax.

Der meiste Borax wird jetzt aber durch Neutralisation der Borsäure aus den Lagunen Toscana's (II. 1. 220) mit kohlensaurem Natron dargestellt (siehe Knapp's Lehrbuch der chemischen Technologie). Die Krystalle des auf diese Weise erhaltenen Borax, obgleich reiner als die aus dem Tinkal gewonnenen, haben den Fehler, dass sie sehr leicht nach ihren Spaltungsflächen Risse bekommen, zerbröckeln und beim Löthen wegspringen. Durch sehr langsame Krystallisation wird dieser Fehler geringer, durch Zusatz von etwas Tinkal wird er beseitigt.

Die gewöhnlich in den Handel kommenden Krystalle von Borax sind rhombische Säulen. Sie enthalten 10 Aeq. Wasser, und verwittern nach Sims nicht, wenn sie vollkommen frei von kohlensaurem Natron sind. Sie besitzen einen süfslich alkalischen Geschmack, lösen sich in 2 Thln. kochendem und 12 Thln. kaltem Wasser auf. Ohngeachtet der Borax ein saures Salz ist, reagirt derselbe doch schwach alkalisch; er gleicht hierin dem zweifach kohlensauren Natron. Lässt man eine heifs gesättigte Boraxauflösung bei der Temperatur von 56 bis 70° C. stehen, so erhält man aus derselben regelmäfsige Octaëder, welche nur 5 Aeq. Wasser enthalten (Octaëdrischer Borax). Beim Erhitzen bläht sich der Borax stark auf und verwandelt sich in eine weifse lockere Masse, welche gebrannter Borax (*Borax usta*) genannt wird, in stärkerer Hitze schmilzt er zu einem farblosen Glase (Boraxglas). Dies Boraxglas hat die Eigenschaft, viele Metalloxyde aufzulösen und zwar meist unter einer eigenthümlichen Färbung; daher benutzt man den Borax, wie das Phosphorsalz, bei Löthrohrversuchen zur Erkennung und Unterscheidung vieler Metalle. Auf diese Auflöslichkeit der Metalloxyde in dem geschmolzenen Borax gründet sich auch die Anwendung desselben beim Löthen. Zwei Metallstücke lassen sich nicht durch Löthen vereinigen, wenn die zu löthenden Flächen mit Oxyd bedeckt sind, weil dies das Zusammenschmelzen verhindert; wird nun Borax beim Löthen zugesetzt, so löst dieser das Oxyd auf.

Der Borax muss ungefärbt sein, sich in Wasser vollständig auflösen, die Auflösung muss schwach alkalisch reagiren, sie darf nach dem Ansäuern mit Salpetersäure nicht durch Chlorbariumlösung gefällt werden (Schwefelsäure-Salze, z. B. Alaun), nicht

durch Silbersolution (Chloride, z. B. Steinsalz), nicht durch kohlensaures Kali (Erdsalze).

Der Borax wird als Arzneimittel benutzt und dient zur Darstellung mehrerer Präparate; man gebraucht ihn ferner, wie schon erwähnt, zu Löthrohrversuchen und zum Löthen, endlich zur Darstellung von Glasflüssen und zur Glasur für irdene Waaren.

Schmilzt man 1 Aeq. Borax mit 1 Aeq. kohlensaurem Natron, so entweicht Kohlensäure, und es entsteht neutrales borsaures Natron: NaO, BO_3. Dies Verhalten des Borax ist es, wodurch Berzelius veranlasst wurde, den Borax, welchen man früher für ein neutrales Salz hielt, für ein zweifach saures Salz gelten zu lassen, also das Atomgewicht der Borsäure um die Hälfte zu erniedrigen. Die Lösung der geschmolzenen Masse in Wasser liefert säulenförmige Krystalle von der Formel: $NaO, BO_3 + 8\,aq$. Werden dieselben erhitzt, so schmelzen sie in ihrem Krystallwasser und geben bei der Verdampfung desselben ein aufserordentlich grofses Volumen einer blasigen Masse.

Wird der Borax mit einem Uebermaafs von kohlensaurem Natron geschmolzen, so zeigt die Menge der entwichenen Kohlensäure die Bildung eines Salzes von der Formel: $3\,NaO, 2\,BO_3$ an, das aber nicht weiter untersucht ist (Arfvedson).

Man nimmt noch die Existenz eines vierfach borsauren Natrons ($NaO, 4\,BO_3$) an, welches schwierig krystallisiren und dadurch entstehen soll, dass man Borax mit noch eben so viel Borsäure verbindet als er schon enthält. Laurent hat auch gezeigt, dass ein sechsfach borsaures Natron in Auflösung existirt, aber nicht krystallisirt erhalten werden kann.

Borsaures Natron mit Fluornatrium. Die Verbindung: $NaO, BO_3 + 3\,NaFl + 8\,aq$. wird erhalten, wenn man die beiden Salze in dem betreffenden Verhältnisse in Wasser löst und die Lösung durch Verdunsten zum Krystallisiren bringt. Auf dieselbe Weise kann auch eine Verbindung: $NaO, 2\,BO_3 + 6\,NaFl + 22\,aq$. erhalten werden (Berzelius).

Kieselsaures Natron. Das Verhalten des Natrons gegen Kieselsäure gleicht im Allgemeinem völlig dem Verhalten des Kalis gegen diese Kieselsäure (siehe Seite 142). Wenn man Kieselsäure in schmelzendes kohlensaures Natron (oder Kali) einträgt, so entsteht ein Silicat, welches, nach der Menge der ausgetriebenen Kohlensäure zu urtheilen, auf 3 Aeq. Alkali 2 Aeq. Kieselsäure enthält, oder in welchem der Sauerstoff der Kieselsäure das Zweifache vom Sauerstoff des Alkali beträgt ($3NaO, 2SiO_3$) (a. a. O.).

Dies Silicat schmilzt mit dem unzersetzt vorhandenen kohlensauren Alkali zusammen. Schmilzt man Kieselsäure im Ueberschuss mit dem kohlensauren Alkali, so wird alle Kohlensäure ausgetrieben und die überschüssige Kieselsäure löst sich ebenfalls in dem schmelzenden Silicate auf. Welche Verhältnisse man auch anwenden mag (vorausgesetzt, dass die Masse noch schmelzbar ist), immer erstarrt die geschmolzene Masse zu einem homogenen Glase, ohne dass sich das Silicat von dem Ueberschusse an Kieselsäure durch Krystallisation trennt, und man kann deshalb nicht auf diese Weise Alkalisilicate, welche Verbindungen in bestimmten Verhältnissen sind, darstellen. Ein Gemisch aus Kieselsäure und Natron (oder Kali), in welchem der Sauerstoff der ersteren zu dem Sauerstoff des letzteren in dem Verhältnisse von 18 : 1 steht, ist noch im Gebläseofen schmelzbar, bei einem Verhältnisse von 30 : 1 findet noch ein Zusammensintern Statt, mag man aber auch noch so grofse Mengen Kieselsäure nehmen, immer wird die Masse von Wasser angegriffen, kann sie also kein brauchbares Glas liefern (Mitscherlich).

Löst man in Natronlauge so viel Kieselsäure als dieselbe Natron enthält, so erhält man durch Verdampfen und Hinstellen der concentrirten Lösung strahlig krystallinische Massen oder Krystallrinden des Salzes: $3\ NaO, 2\ SiO_3$ mit 18 oder 27 Aeq. Wasser. Giebt man der Kieselsäure die Formel: SiO_2, so ändert sich diese Formel in $NaO, SiO_2 + 6$ aq. und $NaO, SiO_2 + 9$ aq. um.

Das auflösliche Glas oder Wasserglas (Seite 143) kann eben so gut mittelst kohlensaurem Natron dargestellt werden, indem man 8 Thle. kohlensaures Natron mit 15 Thln. feinem Sand oder pulverisirtem Quarz und 1 Thl. Kohle zusammen schmilzt Da ein Gemisch von kohlensaurem Kali und kohlensaurem Natron leichter schmilzt, als jedes der kohlensauren Salze für sich (Seite 162), und dies auch bei den kieselsauren Verbindungen der Fall ist, so kann man nach Döbereiner zweckmäfsig 10 Thle. kohlensaures Kali, 8 Thle. kohlensaures Natron und 30 Thle. Sand anwenden. Glas, welches nicht vom Wasser angegriffen werden soll, wie das gewöhnliche Glas, muss immer neben Alkalisilicaten ein Silicat von Kalkerde, Bleioxyd etc. enthalten (siehe über Glas bei Aluminium).

Lithium.

Zeichen: L oder Li. — Atomgewicht oder Aequivalent: 82,0 oder 6,56 (81,66 oder 6,53 Berzelius).

Das Lithium ist das metallische Radical eines seltenen Alkalis, des Lithions (Lithiumoxyds), welches Arfvedson im Jahre 1817 entdeckte. Der Name Lithium (λιθεῖος, steinern) wurde dem Alkali gegeben, weil es nur im Mineralreiche gefunden werden konnte. (Vorkommen siehe unten bei Lithion.) Davy erhielt das Metall durch Zersetzung des Lithionhydrats mittelst der Volta'schen Säule; es soll nach ihm dem Natrium im Aeufsern gleichen und sich sehr leicht oxydiren. Das Aequivalent des Lithiums ist viel kleiner als das irgend eines anderen Metalls, und sein Oxyd hat deshalb ein sehr bedeutendes Sättigungsvermögen.

Verbindungen des Lithiums.

Lithiumoxyd. Lithion. — Formel: LiO. — Atomgewicht oder Aequivalent: 182 oder 14,56. — In 100: Lithium 45, Sauerstoff 55. — Lithiumoxydhydrat. Formel: LiO, HO. — Atomgewicht oder Aequivalent: 294,5 oder 23,56. — In 100: Lithion 61,8, Wasser 38,2. —

Das Lithion ist das einzige bekannte Oxyd des Lithiums; es findet sich in geringen Mengen in einigen Mineralien, so im Spodumen (kieselsaure Thonerde und kieselsaures Lithion, auch Natron) zu 4 bis 8 Proc., im Petalit (kieselsaure Thonerde und kieselsaures Lithion, auch Natron) zu 2,6 bis 5,7 Proc., im Lepidolith (Lithionglimmer; kieselsaure Thonerde, Eisenoxyd, Manganoxyd Fluorkalium, Fluorlithium?) zu 3 bis 4 Proc., im Triphyllin (phosphorsaures Eisenoxydul, Manganoxydul und Lithion) zu 3 bis 4 Proc.

Der Lepidolith ist in Mähren sehr häufig und wird deshalb vorzugsweise zur Darstellung gröfserer Mengen der Lithiumverbindungen benutzt. Das pulverisirte und geschlämmte Mineral wird mit dem doppelten Gewichte Kalk, den man mit Wasser zu Pulver gelöscht hat, innig gemengt und stark geglüht — bei grofsen Quantitäten im Flammenofen oder Töpferofen —, wodurch die Kieselsäure sich mit der Kalkerde verbindet. Die geglühte Masse wird pulverisirt, mit der Hälfte ihres Gewichts Kalk gemengt, mit Wasser zu einem

Brei angerührt und unter Erhitzung des verdampfenden Wassers längere Zeit hindurch gekocht. Die klare Flüssigkeit giefst man ab. Der Bodensatz kann noch einmal unter Zusatz von etwas Kalk ausgekocht werden. Die erhaltene Flüssigkeit, welche Lithion, Kali, Kalkerde und Thonerde enthält, sättigt man genau mit Schwefelsäure, verdampft sie dann zur Trockne, behandelt den Rückstand mit Wasser, das Gyps ungelöst lässt und die Schwefelsäure-Salze von Lithion, Kali, Thonerde und etwas Gyps auflöst, digerirt die Auflösung mit kohlensaurem Kalk, wodurch die Thonerde gefällt wird, entfernt dann den Kalk durch oxalsaures Ammoniak, dampft die abfiltrirte Flüssigkeit zur Trockne ein und glüht den Rückstand, wo ein Gemenge von schwefelsaurem Lithion und schwelfelsaurem Kali zurückbleibt, aus welchem man das kohlensaure Lithion auf folgende Weise erhält. Die Lösung der beiden Salze wird mit essigsaurem Baryt versetzt, wodurch schwefelsaurer Baryt niederfällt, essigsaures Lithion und essigsaures Kali und der Ueberschuss von essigsaurem Baryt in Auflösung bleiben. Man dampft die Flüssigkeit nach dem Filtriren ein, glüht den Rückstand im Silbertiegel (bei grofsen Massen nach Joss in kupfernen Tiegeln), kocht die geglühte Masse, welche kohlensaure Salze enthält, wiederholt mit Wasser aus, welches kohlensauren Baryt ungelöst lässt, kohlensaures Kali und kohlensaures Lithion auflöst, concentrirt die Lösung durch Verdampfen, wonach sich beim Erkalten kohlensaures Lithion ausscheidet, das durch Abwaschen mit kaltem Wasser gereinigt wird. Die Mutterlauge dampft man zur Trockne und behandelt den Rückstand mit kaltem Wasser, welche kohlensaures Kali löst, kohlensaures Lithion ungelöst lässt. — Auf ähnliche Weise lassen sich Spodumen und Petalit auf Lithionsalze verarbeiten.

Nach Joss kann der Lepidolith (auch der Spodumen und Petalit) im geschlämmten Zustande durch Digestion mit concentrirter Schwefelsäure in steinzeugnen Gefäfsen aufgeschlossen werden; nach Verjagung der Schwefelsäure zieht man mit Wasser aus, fällt mit Ammoniak, filtrirt, dampft zur Trockne, glüht, wobei schwefelsaures Kali und schwefelsaures Lithion zurückbleiben, die wie angegeben weiter behandelt werden. Das kohlensaure Lithion dient zur Darstellung der Lithionpräparate.

Zur Abscheidung des Lithions aus dem Triphyllin löst Fuchs dies Mineral in Salzsäure, verwandelt das Eisenoxydul durch Zusatz von Salpetersäure und Erhitzen in Eisenoxyd, fällt mittelst Ammoniak das phosphorsaure Eisenoxyd, alsdann mittelst Schwefel-

wasserstoff-Ammoniak das Mangan, dampft hierauf die Flüssigkeit zur Trockne und entfernt die Ammoniaksalze durch Glühen, wo Chlorlithium zurückbleibt.

Das wasserfreie Lithion ist noch nicht dargestellt, es ist nicht zu bezweifeln, dass es wie das wasserfreie Kali mittelst des Hydrats und Metalls zu erhalten steht. Das Hydrat wird aus kohlensaurem Lithion mittelst gebranntem Kalk, wie das Kalihydrat, erhalten. Es ist eine weifse geschmolzene Masse, die an der Luft nicht feucht wird, und sich in Wasser nur in geringer Menge auflöst. Man muss das Lithionhydrat (sowie überhaupt Lithionverbindungen) im Silbertiegel, nicht im Platintiegel, schmelzen, da das Platin stark davon angegriffen wird und gelb oder gelbbraun anläuft.

Wie die übrigen Alkalien bildet auch das Lithion meist in Wasser sehr lösliche Salze. Wenig löslich sind das kohlensaure und phosphorsaure Lithion; dadurch und durch die Schwerlöslichkeit des Hydrats schliefst es sich an die Erdalkalien. Schwer löslich sind auch Kieselfluorlithium und kohlenstickstoffsaures Lithion, sowie das phosphorsaure Natron-Lithion, ein Salz, in welchem das Lithion in wechselnder Menge durch Natron vertreten werden kann. Eine ammoniakfreie Salzlösung, welche weder durch Aetznatron in der Kälte, noch durch kohlensaures Natron in der Siedhitze gefällt wird, welche sich aber nach Zusatz von phosphorsaurem Natron beim Abdampfen trübt und beim Behandeln des trocknen Rückstandes mit Wasser ein weifses Pulver hinterlässt (phosphorsaures Natron-Lithion), enthält Lithion. Der Löthrohrflamme ertheilen die meisten Lithiumsalze eine purpurrothe Färbung, vorzüglich wenn dieselben mit einem Gemenge aus 1 Theil Fluorwasserstoff-Fluorkalium und 4½ Thln. zweifach schwefelsaurem Kali vor dem Löthrohre behandelt werden, und die in Weingeist löslichen Lithionsalze färben dessen Flamme ebenfalls purpurroth. Chlorlithium löst sich in einem Gemenge aus gleichen Theilen wasserfreiem Alkohol und Aether sehr leicht auf, während Chlorkalium und Chlornatrium sich darin nur wenig lösen (Berzelius, Rammelsberg).

Gegen Schwefel verhält sich das Lithium im Allgemeinen wie das Kalium und Natrium. Das durch Glühen von schwefelsaurem Lithion mit überschüssiger Kohle erhaltene Sulphuret ist sehr pyrophorisch (Berzelius). Wird Lithionhydrat mit Schwefel geschmolzen, so resultirt eine Lithion-Schwefelleber.

Chlorlithium. — Formel: $LiCl$. — Atomgewicht oder Aequivalent: 525,2 oder 42,02. — In 100: Lithium 15,6, Chlor 84,4. Die Gewinnung des Salzes aus dem Triphyllin ist oben besprochen worden. Man erhält dasselbe leicht auch durch Auflösen von kohlensaurem Lithion in Salzsäure, Abdampfen u. s. w. Es ist höchst zerfliefslich und sehr löslich in Alkohol. In der concentirten wässerigen Lösung können sich Krystalle bilden, welche 4 Aeq. Wasser enthalten; aus der Lösung in starkem Weingeist schiefsen undeutliche Krystalle mit 2 Aeq. Wasser an.

Jodlithium: LiJ. Mittelst kohlensaurem Lithion und Jodwasserstoffsäure zu erhalten. Beim Verdunsten der Lösung über Schwefelsäure bilden sich nadelförmige Krystalle, von freiem Jod theilweis gelb gefärbt, die an der Luft schnell zerfliefsen und 6 Aeq. Wasser enthalten.

Fluorlithium: $LiFl$ ist in Wasser schwer löslich und schmilzt bei Glühhitze zu einer klaren Masse, welche beim Erkalten undurchsichtig wird. Das saure Salz: $LiFl, HFl$, ist etwas leichter löslich in Wasser, schiefst in kleinen Krystallen an und wird beim Glühen leicht zersetzt, indem es neutrales Salz hinterlässt (Berzelius).

Kieselfluorlithium: $2LiFl_3 + 3SiFl$, ist in Wasser höchst wenig auflöslich, schmilzt beim Glühen und wird dabei, jedoch schwierig, zersetzt (Berzelius).

Borfluorlithium: $LiFl, BFl_3$ kann durch wechselseitige Zersetzung von schwefelsaurem Lithion mit Borfluorbarium dargestellt werden. Es ist leicht löslich in Wasser und schiefst aus der Auflösung bei 40° C. in grofsen prismatischen Krystallen an (Berzelius).

Kohlensaures Lithion: LiO, CO_2 wird, wie oben angegeben, aus den Lithion enthaltenden Mineralien gewonnen. Sehr rein kann man es erhalten, indem man eine concentrirte Auflösung von Chlorlithium mit kohlensaurem und ätzendem Ammoniak fällt und den Niederschlag, zur Entfernung des Salmiaks, mit Weingeist auswäscht. Es ist schmelzbar, schmeckt schwach alkalisch und bläuet geröthetes Lakmuspapier. In Wasser ist es sehr wenig auflöslich, bei anhaltendem Kochen wird es von grofsen Mengen Wassers zu einer schwach alkalisch reagirenden Flüssigkeit aufgelöst. Das Lithion bildet hierdurch den Uebergang von den Alkalien zu den alkalischen Erden, indem das kohlensaure Lithion von dem kohlensaurem Kalk, Baryt etc. durch viel kochendes Wasser sich

trennen lässt, das kohlensaure Kali und Natron aber von dem kohlensauren Lithion durch wenig kaltes Wasser getrennt werden können (siehe oben). In kohlensäurehaltigem Wasser löst sich das kohlensaure Lithium leichter als in reinem Wasser, was auf die Existenz eines zweifach sauren Salzes schliefsen lässt.

Schwefelsaures Lithion: LiO, SO_3. Durch Zersetzung von Chlorlithium oder kohlensaurem Lithion mittelst Schwefelsäure zu erhalten. Das Salz krystallisirt in Verbindung mit 1 Aeq. Wasser in glänzenden Tafeln, ist leicht löslich in Wasser und auch löslich in Weingeist.

Unterschwefelsaures Lithion: LiO, S_2O_5. — Durch Zersetzung von unterschwefelsaurem Baryt und schwefelsaurem Lithion zu erhalten. Krystallisirt undeutlich mit 2 Aeq. Wasser; leicht löslich in Wasser, unlöslich in Weingeist (Rammelsberg).

Salpetersaures Lithion: LiO, NO_5. Sehr zerfliefslich, auch in Weingeist leicht löslich und schwierig krystallisirt zu erhalten.

Chlorsaures Lithion: Durch Auflösen von kohlensaurem Lithion in Chlorsäure und Verdampfen der Lösung über Schwefelsäure erhielt Wächter eine strahlig krystallinische Masse von LiO, ClO_5 + aq., leicht löslich in Alkohol. Sie schmolz bei 40° C. und begann bei 140° C. Wasser, Sauerstoff und Chlor auszugeben, alkalisches Chlorlithium blieb zurück. Ueberchlorsaures Lithion ist ein zerfliefsliches Salz, löslich in Alkohol, aus dieser Lösung krystallisirend.

Jodsaures Lithion. Aus einer Auflösung von kohlensaurem Lithion in Jodsäure erhielt Rammelsberg das Salz als Krystallkruste. Es ist leicht löslich in Wasser, unlöslich in Weingeist. Ueberjodsaures Lithion kann in undeutlichen Krystallen erhalten werden, ist leicht löslich in Wasser, wird von Weingeist zersetzt.

Phosphorsaures Lithion, neutrales, (HO, 2 LiO), cP_2O_5 ist in Wasser sehr wenig lölich; noch weniger löslich ist aber das phosphorsaure Natron-Lithion, dessen schon oben Erwähnung gethan wurde. Dampft man die Auflösung eines Lithionsalzes, mit phosphorsaurem Natron vermischt, zur Trockne ab, so bleibt das Salz beim Behandeln des trocknen Rückstandes mit Wasser als ein leichtes Pulver zurück, das nach Brandes in 1396 Thln. Wasser von 15° C., in heifsem Wasser aber mehr auflöslich ist. Es schmilzt, mit kohlensaurem Natron gemengt, auf Platinblech zu einer farblosen Perle, was bei den phosphorsauren

Salzen der alkalischen Erden, welche damit verwechselt werden könnten, nicht der Fall ist. Man hielt es früher für ein Doppelsalz von phosphorsaurem Lithion und phosphorsaurem Natron, in geglühtem Zustande der Formel: $2\,NaO, PO_5 + 2\,LiO, PO_5$ entsprechend und darnach 12,3 Proc. Lithion enthaltend, und bediente sich desselben zur qualitativen und quantitativen Bestimmung des Lithions. Rammelsberg hat indess gezeigt, dass Natron und Lithion in dem Salze als isomorphe Körper in den verschiedensten Verhältnissen vorkommen können. Er fand den Gehalt an Lithion zwischen 22 bis 34 Proc. Das Salz ist übrigens im wasserfreien Zustande ein sogenanntes basisches Phosphorsäure-Salz, nämlich ein Salz nach der Formel: $3\,RO, PO_5$ zusammengesetzt, fällt nämlich, wenn es nach dem Glühen in Salpetersäure gelöst wird, Silbersalze gelb. Wenn nun auch nach Rammelsberg's Beobachtungen das Salz nicht mehr zur quantitativen Bestimmung des Lithiums dienen kann, so wird die Entstehung desselben doch immer das Vorhandensein von Lithion sicher darthun. Um eine Flüssigkeit auf Lithion zu prüfen, dampft man dieselbe mit kohlensaurem Natron zur Trockne, glüht den Rückstand und behandelt ihn mit Wasser, wodurch alle Erden, welche durch Phosphorsäure gefällt werden könnten, abgeschieden sind. Die Flüssigkeit wird dann, mit phosphorsaurem Natron vermischt, abgedampft (s. oben). Aus der Lösung des Salzes in Salzsäure schlägt mit Ammoniak gemischte Chlorcalciumlösung: $3\,CaO, {}_cPO_5$ nieder. Die von diesem Niederschlage getrennte Flüssigkeit, nach Entfernung des Kalkes durch Oxalsäure, zur Trockne verdampft, hinterlässt einen Rückstand, der nach dem Erhitzen aus Chlornatrium und Chlorlithium besteht und aus welchem das letztere Salz durch absoluten Alkohol ausgezogen werden kann (Rammelsberg). Berzelius glüht die Verbindung, um daraus das Lithion zu scheiden, mit dem dreifachen Gewichte Kalkhydrat, kocht die Masse mit Wasser aus, verdampft, wobei sich kohlensaure Kalkerde ausscheidet, filtrirt, neutralisirt mit Salzsäure, trocknet dann und zieht mit Alkohol das Chlorlithium aus.

Anhang zu den Alkalimetallen

Ammonium.

Formel: H_4N oder $\mathrm{'H_8'N_2}$. — Zeichen Am. — Atomgewicht oder Aequivalent: 225,8 oder 18,06 (225 oder 18, wenn N = 175 oder 14). — In 100: Wasserstoff 22,14, Stickstoff 77,86. —

Bringt man Ammoniakflüssigkeit (II. 1. 667) zu Säuren, so werden diese vollständig neutralisirt, und es entstehen die Salze, welche gewöhnlich Ammoniaksalze genannt werden. Alle diese Salze aber, welche das Ammoniak (H_3N) mit den Sauerstoffsäuren bildet, enthalten 1 Aeq. Wasser, das wesentlich zu ihrer Constitution gehört, und ohne welches sie nicht bestehen können. Mit diesem Wassergehalte sind sie genau isomorph mit den entsprechenden Kalisalzen. Die Chlorwasserstoffsäure (sowie überhaupt die Wasserstoffsäuren) verbindet sich mit dem Ammoniak, ohne ihren Wasserstoff zu verlieren, und das Product der Verbindung, der Salmiak oder das chlorwasserstoffsaure Ammoniak, welches mit Chlorkalium isomorph ist, enthält also aufser Chlor und Ammoniak noch ein Aequivalent Wasserstoff. Nach der Ansicht von Berzelius bildet nun das Ammoniak mit diesem Wasserstoff, oder mit dem Wasserstoff des Wassers, welches zur Constitution der Sauerstoffsalze gehört, das Radical oder Basyl Ammonium: H_4N. Die Verbindungen des Ammoniaks mit Wasserstoffsäuren sind dann Verbindungen des Basyls Ammonium mit dem Salzradical der Wasserstoffsäure; die wasserhaltigen Verbindungen des Ammoniaks mit den Sauerstoffsäuren sind wasserfreie Verbindungen des Ammoniumoxyds mit der Säure (siehe hierüber auch II. 1. S. 659 und 672). Einige Beispiele werden die Constitution der Ammoniaksalze nach dieser Ansicht, deutlich machen:

Aeltere Ansicht.

Salzsaures Ammoniak	H_3N, HCl
Schwefelsaures Ammoniak	$H_3N, SO_3 + HO$
Salpetersaures Ammoniak	$H_3N, NO_5 + HO$

Neuere Ansicht.

Chlorammonium	H_4NCl	oder	$AmCl$
Schwefelsaures Ammoniumoxyd .	H_4NO, SO_3	»	AmO, SO_3
Salpetersaures Ammoniumoxyd .	H_4NO, NO_5	»	AmO, NO_5

Diese Theorie lässt sich auch sehr gut auf die Verbindungen des Ammoniaks mit Schwefelwasserstoff anwenden, es stellt sich durch dieselbe die schönste Analogie zwischen diesen Verbindungen und den entsprechenden Kaliumverbindungen heraus, indem H_4N immer äquivalent ist: Ka.

Schwefelammonium	H_4NS entspricht	KaS
Schwefelwasserstoff-Schwefelammonium, Ammoniumsulphhydrat	H_4NS, HS	KaS, HS
Vierfach Schwefelammonium	H_4NS_4	KaS_4
Fünffach Schwefelammonium	H_4NS_5	KaS_5.

Wegen dieser Analogie der Ammoniumverbindungen mit den Kaliumverbindungen, überhaupt mit den Verbindungen der Alkalimetalle, ist es am passendsten, dieselben, so wie auch das Ammonium selbst, neben den Alkalimetallen und den Verbindungen abzuhandeln, wie a. a. O. schon ausführlich besprochen worden.

Das Ammonium ist noch nicht isolirt dargestellt worden, aber aufser in den gewöhnlichen Ammoniaksalzen glaubt man dasselbe mit Quecksilber verbunden in dem sogenannten Ammonium-Amalgam enthalten.

Bald nachher, nachdem es Davy gelungen war, die metallischen Radicale der Alkalien mit Hülfe der galvanischen Kette darzustellen (I. S. 176 und II. 2. S. 29), unterwarfen Berzelius und v. Pontin, so wie gleichzeitig Seebeck das Ammoniak der Einwirkung dieser Kette und indem sie Quecksilber als elektronegativen Leiter nahmen, erhielten sie, leichter noch als mittelst der feuerbeständigen Alkalien, ein Amalgam, welches bei seiner Zersetzung, in Quecksilber, Ammoniak und Wasserstoff zerfiel.

Bringt man in ein Glasgefäfs, worin Ammoniakflüssigkeit befindlich, ein wenig Quecksilber, taucht in dies den negativen Pol einer hydroelektrischen Batterie (I. S. 159 u. f.), in die Ammoniakflüssigkeit aber den Platindraht vom positiven Pole, so entwickelt sich am letzteren Stickstoffgas, ohne dass von dem Quecksilber Wasserstoffgas weggeht, wenigstens nicht zu Anfang des Versuchs. Das Quecksilber schwillt an und wird dick wie Butter, ohne dabei den Metallglanz zu verlieren. Der Vorgang lässt sich auf folgende Weise erklären. Es wird Wasser zerlegt, der Wasserstoff tritt am negativen Pole mit Ammoniak zu Ammonium zusammen, während der Sauerstoff am positiven Pole den Wasserstoff von einem andern Theile Ammoniak zu Wasser oxydirt und so den Stickstoff desselben frei macht.

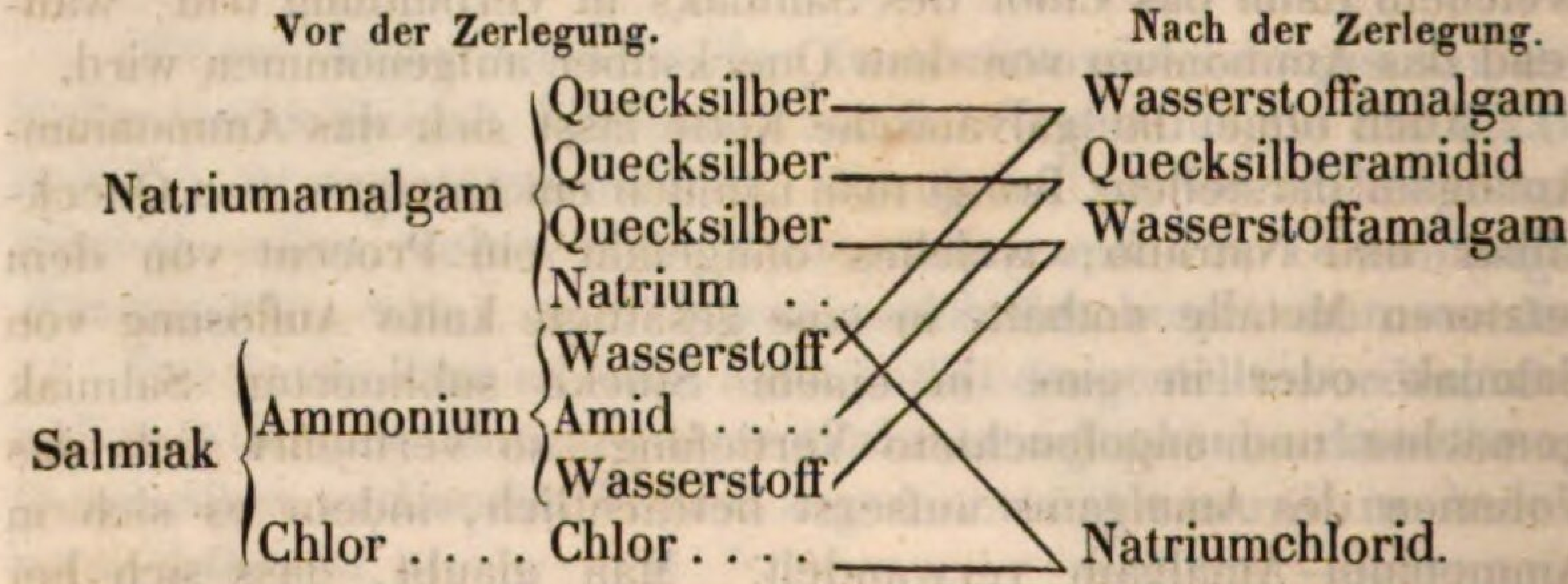
Ungleich leichter geht der Versuch von Statten, wenn man in ein Stück angefeuchteten Salmiak (Chlorammonium) eine Höhlung macht, in diese etwas Quecksilber bringt und das Salz auf ein mit dem positiven Pole der Batterie in Verbindung stehendes Platinblech legt, in das Quecksilber aber einen Platindraht eintaucht, welcher an dem negativen Pole der Batterie befestigt ist. So wie die Batterie zu wirken anfängt, schwillt das Quecksilber an, indem es sich in das weiche schwammige Amalgam verwandelt. Sehr beschleunigt wird die Bildung des Amalgams, wenn das Quecksilber eine geringe Menge Kalium oder Natrium enthält, mit welchem dann das Chlor des Salmiaks in Verbindung tritt, während das Ammonium von dem Quecksilber aufgenommen wird.

Auch ohne die galvanische Kette lässt sich das Ammonium-Amalgam darstellen. Bringt man nämlich ein Amalgam von Quecksilber und Natrium, welches ohngefähr ein Procent von dem letzteren Metalle enthält, in eine gesättigte kalte Auflösung von Salmiak oder in eine in einem Stücke sublimirten Salmiak gemachte und angefeuchtete Vertiefung, so vermehrt sich das Volumen des Amalgams äufserst beträchtlich, indem es sich in Ammonium-Amalgam verwandelt. Man glaubt, dass sich bei diesem Processe das Natrium oder Kalium mit dem Chlor des Salmiaks, und das dadurch freigewordene Ammonium mit dem Quecksilber vereinigt, damit Ammoniumamalgam bildend.

Das Ammonium-Amalgam ist bei gewöhnlicher Temperatur weich, schaumig, metallglänzend und schwimmt auf Wasser. In einem Gemenge aus starrer Kohlensäure und Aether (I. S. 95) erkältet, wird es, nach G r o v e, starr, dunkelgrau, fast schwarz auf dem Bruche, dem einige Zeit an der Luft gelegenen Gusseisen ähnlich. Sobald das Amalgam aus dem Kreise der galvanischen Batterie kommt, zerfällt es, wie schon gesagt, in Quecksilber, Ammoniak und Wasserstoff (2 Vol. Ammoniakgas auf 1 Vol. Wasserstoffgas); das mit Hülfe von Natriumamalgan bereitete hält sich wegen eines Gehalts an diesem Metalle etwas besser. Auch unter Aether und Alkohol und Oel zersetzt es sich auf gleiche Weise. Die Gewichtsmenge der von dem Quecksilber aufgenommenen Verbindung ist äufserst gering.

Die Veränderung, welche das Quecksilber bei der besprochenen Einwirkung von Natrium-Amalgam auf Salmiak erleidet, lässt auch noch eine andere, nach G r a h a m kaum weniger wahrscheinliche, hypothetische Erklärung zu. Man kann nämlich annehmen, dass das sogenannte Ammoniumamalgam ein W a s s e r-

stoffamalgam ist mit eingemengtem Quecksilberamidid oder vielleicht mit einer beigemengten Verbindung von Quecksilberamidid und Natriumchlorid (Chlornatrium). Diese Ansicht stützt sich auf die merkwürdige und anscheinend eigenthümliche Fähigkeit des Quecksilbers, sich mit Amid zu verbinden, und auf die Stelle, welche der Wasserstoff bei der Gruppirung der Elemente einnimmt, dass derselbe nämlich neben die Metalle der Magnesiumgruppe zu stehen kommt. Die Reaction, durch welche das Ammoniumamalgam entsteht, lässt sich dann durch folgendes Schema darlegen:



Kane betrachtet, der Amidtheorie gemäſs (II. 1. 637), das Ammonium als eine Verbindung von 2 Aeq. Wasserstoff mit 1 Aeq. Amid, als ein Wasserstoffsubamidür: H_2Ad oder H_2H_2N.

Ammoniumoxyd. Formel: H_4NO oder AmO. Atomgewicht oder Aequivalent: 325,8 oder 26,06. In 100: Ammonium 69,3, Sauerstoff 30,7. Es ist nur in Verbindung mit Säuren bekannt. Es entsteht beim Zusammentreffen von Ammoniak mit wasserhaltigen Säuren, indem 1 Aeq. Wasser derselben zerlegt wird, der Wasserstoff desselben mit dem Ammoniak Ammonium und dies mit dem Sauerstoff Ammoniumoxyd bildet, welches sich mit der Säure vereinigt (siehe oben S. 199). Durch stärkere Basen aus seinen Verbindungen abgeschieden zerfällt es sogleich wieder in Ammoniak und Wasser: H_4NO giebt H_3N und HO.

Berzelius betrachtet die Ammoniakflüssigkeit als eine Auflösung von Ammoniumoxyd oder vielmehr Ammoniumoxydhydrat in Wasser (II. 1. S. 672, die Anmerkung). Nach Kane's Amidtheorie ist Ammoniumoxyd eine Verbindung von Amidwasserstoff und Wasser, gleichsam eine Doppelbase. In den Ammoniaksalzen der Sauerstoffsäuren ist 1 Aeq. Säure mit diesen Basen, nämlich mit 1 Aeq. Amidwasserstoff (Ammoniak) und 1 Aeq. Wasser, also mit 2 Aeq. Base verbunden. Das schwefelsaure Ammoniumoxyd ist z. B.

$HAdHO, SO_3$. Während HAd für sich isomorph ist mit den Basen der Magnesiagruppe, ist HAdHO meistens isomorph mit Kali und Natron, und so können nach Kane im Allgemeinen 2 At. Base der Magnesiareihe 1 Aeq. Kali und Natron in Verbindungen vertreten.

Chlorammonium. (Chlorwasserstoffsaures Ammoniak, Salmiak.) Formel: AmCl oder H_4NCl oder H_3N, HCl. — Atomgewicht oder Aequivalent: 669,0 oder 53,52. — In 100: Ammonium 33,75, Chlor 66,25 oder Ammoniak 31,83, Salzsäure 68,22.

Gleiche Volumina Ammoniakgas und Chlorwasserstoffsäuregas verdichten sich unter Wärmeentwickelung schnell zu Chlorammonium.

Der Salmiak findet sich in vulcanischen Gegenden, aber bei weitem der gröfste Theil wird künstlich dargestellt.

In früherer Zeit wurde der Salmiak vorzüglich aus Aegypten zu uns gebracht, wo man ihn aus dem vom Verbrennen des Kameelmistes erhaltenen Rufse durch Sublimation bereitet. Er findet sich theils schon gebildet im Kameelmiste (vorzüglich aus dem Harn herrührend), theils entsteht er beim Verbrennen desselben aus den stickstoffhaltigen Substanzen und den Chloriden, welche darin enthalten sind. Der ägyptische Salmiak besitzt in der Regel eine grauweifse Farbe.

Jetzt bereitet man den Salmiak aus den Flüssigkeiten, welche man durch trockne Destillation aus Horn, Klauen, Leder, Haaren, bei der Darstellung der Kohle für die Blutlaugensalzfabrikation, oder aus Knochen, bei der Darstellung von Knochenkohle, oder aus Steinkohlen, bei der Leuchtgasbereitung, gewinnt und welche vorzüglich kohlensaures Ammoniak, aber auch Schwefelammonium, essigsaures Ammoniak und viel Brenzöl enthalten. Auch die, ebenfalls kohlensaures Ammoniak enthaltende, Flüssigkeit, welche man durch Destillation von solchem Urin gewinnt, worin sich, durch längeres Stehenlassen, aus dem Harnstoff kohlensaures Ammoniak gebildet hat, kann auf Salmiak verarbeitet werden.

Der Wege, um aus dem kohlensauren Ammoniak dieser Flüssigkeiten Salmiak darzustellen, giebt es sehr viele. Man neutralisirt dieselben direct mit Salzsäure, oder vermischt sie mit Chlorcalcium oder Chlormagnesium (Mutterlauge der Salinen), dampft die so erhaltene Salmiaklösung ein und erhitzt (röstet) den zurückbleibenden, von Brenzöl stark braun gefärbten, rohen Salmiak zur Verjagung oder Zerstörung des Brenzöls, löst dann in Wasser, kocht, zur vollständigen Entfärbung, mit Thierkohle und erhält

durch Eindampfen krystallisirten reinen Salmiak. — Oder man erhitzt die erwähnten Flüssigkeiten mit Kalk in Destillirapparaten und leitet das entweichende Ammoniakgas in Gefäfse, worin Salzsäure befindlich. Aus der Flüssigkeit dieser Gefäfse krystallisirt der Salmiak aus oder man gewinnt durch Eindampfen derselben den Salmiak. — Oder man verwandelt das kohlensaure Ammoniak dieser Flüssigkeiten durch Neutralisiren mit Schwefelsäure oder durch Zusatz von Gyps (schwefelsaurem Kalk) oder Eisenvitriol (schwefelsaurem Eisenoxydul) in schwefelsaures Ammoniak, welches sich vom Brenzöle leichter durch Krystallisiren und Kochen mit Kohle reinigen lässt als der Salmiak; versetzt die Lösung dieses Salzes bei einer gewissen Concentration mit Kochsalz, wodurch Salmiak und schwefelsaures Natron entstehen (H_4NO, SO_3 und $NaCl$ geben: H_4NCl und NaO, SO_3), dampft ein, zieht das sich hierbei ausscheidende schwefelsaure Natron fortwährend aus der Pfanne und lässt dann die Flüssigkeit in gelinder Wärme stehen, damit der Salmiak anschiefse (Salmiak in Krystallen), oder dampft diese Flüssigkeit, welche immer noch etwas Glaubersalz, auch wohl Kochsalz enthält, ein, presst die feuchte Salzmasse in Zuckerhutformen und bringt sie getrocknet in den Handel; sie ist natürlich ein sehr unreiner Salmiak.

Häufig wird der durch Krystallisation oder durch Eindampfen erhaltene Salmiak der Sublimation unterworfen. Man drückt denselben noch etwas feucht in eine thönerne Kapelle, die man mittelst Thon in eine ähnliche eiserne kittet, bedeckt ihn mit einer Schicht Kohle, erwärmt bis alles Wasser verdampft ist, kittet dann mittelst Lehm eine Haube von Blei auf, welche die Gestalt der in den Handel kommenden Salmiakbrode besitzt und welche oben in der Mitte mit einer Oeffnung versehen ist, und bewirkt dann die Sublimation durch verstärktes Feuer, wobei man immer die Oeffnung in der Haube offen erhalten muss. Von 50 Pfd. Salmiak, welche man in die Kapelle bringt, lässt man ohngefähr 5 Pfd. unsublimirt zurück (Mitscherlich). Der erhaltene Salmiakkuchen ist faserig krystallinisch glasartig; die äufserste Schicht, welche schwärzlich ist, entfernt man durch Abhobeln. Auch in Glasballons, welche man in die Sandkapellen eines Galeerenofens zu 16 bis 24 Stück einsetzt, wird bisweilen die Sublimation bewerkstelligt. Die Ballons gehen hierbei natürlich jedesmal verloren.

Anstatt das schwefelsaure Ammoniak auf nassem Wege durch Kochsalz in Salmiak zu verwandeln, hat man auch wohl dasselbe trocken mit Kochsalz gemengt und das Gemenge der Sublimation

unterworfen; das schwefelsaure Natron bleibt dabei am Boden zurück.

Der Salmiak besitzt einen scharfen stechenden Geschmack; er löst sich in 2,72 Thln. kalten und gleichen Theilen kochenden Wassers auf; beim Auflösen in kaltem Wasser entsteht beträchtliche Kälte; auch in Weingeist ist er auflöslich. Aus der wässerigen Lösung krystallisirt er gewöhnlich in federartigen Krystallen, welche aus kleinen an einander gereihten Octaëdern bestehen. Schon bei mäfsig hoher Temperatur verflüchtigt er sich unverändert; die Dämpfe verdichten sich zu einem lockern Pulver, den Salmiakblumen, wenn das Sublimirgefäfs geräumig ist, oder zu einem faserig krystallinischen, gleichsam geschmolzenen Kuchen, wenn das Sublimirgefäfs kleiner, also die Temperatur in demselben höher ist. Der Salmiak zeigt eine grofse Neigung, mit anderen Chloriden sich zu verbinden, so z. B. mit Quecksilberchlorid, Platinchlorid, Eisenchlorid und verhält sich in diesen Verbindungen als Chlorobase. Selbst schwere Metalloxyde, z. B. Eisenoxyd, Kupferoxyd, zersetzen den Salmiak theilweis, es wird Wasser gebildet, Ammoniak entweicht und es entstehen Metallchloride, welche sich mit dem Salmiak zu den erwähnten Doppelchloriden verbinden (MO und H_4NCl geben MCl und HO und H_3N). Auch manche Metalle wirken auf den Salmiak in höherer Temperatur zersetzend (z. B. Eisen), indem sie Chlorür bilden unter Freiwerden von Ammoniak und Wasserstoff. Man muss beim Pulverisiren und beim Auflösen des Salmiaks Metallgefäfse möglichst vermeiden.

Im Handel kann man drei Sorten Salmiak unterscheiden; nämlich den sublimirten Salmiak, den krystallisirten Salmiak und den Salmiak in Zuckerhutform. Der vollkommen weifse sublimirte Salmiak ist gewöhnlich vollkommen rein. Da er sich wegen seiner Zähigkeit nur sehr schwierig pulverisiren lässt, so löst man ihn am besten in einer Porzellanschale in kochendem Wasser und verdampft die Lösung zur Trockne, wodurch man ihn als Pulver erhält. Der krystallisirte kann Kochsalz und Glaubersalz enthalten, kommt jetzt aber ebenfalls sehr rein vor; der Salmiak in Zuckerhutform ist gewöhnlich stark mit diesen Salzen verunreinigt.

Der in den Officinen vorräthige Salmiak muss vollkommen weifs sein (Kohle, Empyreuma, Eisenchlorid), und darf nicht nach brenzlichem Thieröl riechen. Er muss sich im Platinlöffel vollständig verflüchtigen (der Rückstand ist auf Chlornatrium und

schwefelsaures Natron durch Silber- und Barytsolution zu prüfen), und die Lösung desselben darf nicht durch Schwefelwasserstoff und Blutlaugensalz gefärbt werden (Kupfer, Eisen etc.).

Der Salmiak ist ein geschätztes Arzneimittel; er dient zur Darstellung der Ammoniakflüssigkeit und des kohlensauren Ammoniaks, zur Bereitung des Eisenkittes (50 Eisenbohrspähne, 2 Schwefel, 1 Salmiak) und wird zum Löthen und Verzinnen und in der Färberei angewandt.

Trockner Salmiak absorbirt die Dämpfe der wasserfreien Schwefelsäure; es entsteht eine amorphe durchscheinende Masse, ein schwefelsaures Chlorammonium, welches den analogen Kalium- und Natriumverbindungen entspricht. Beim Erhitzen giebt dasselbe zuerst schwefelsaures Ammoniak: H_3N, SO_3 (Sulphat-Ammon II. 1. 674); und Chlorwasserstoffsäuregas, später die Zersetzungsproducte des ersteren Salzes. Durch Wasser wird es in schwefelsaures Ammoniumoxyd H_4NO, SO_3 und Chlorwasserstoffsäuregas zerlegt.

Die Verbindung des Chlorammoniums mit Chlorjod $AmCl, JCl_3$, wird wie die analoge Kaliumverbindung erhalten (Seite 54). Sie krystallisirt in gelben Nadeln, ist aber weit leichter löslich als die Kaliumverbindung.

Bromammonium: AmBr. — Wird Brom zur Ammoniakflüssigkeit gegeben, so entsteht Bromammonium unter Entweichen von Stickstoffgas (4 H_3N und 3 Br geben 3 H_4NBr und N). Aus der Lösung schiefst es beim Verdampfen in langen farblosen Säulen an. Es lässt sich sublimiren. An der Luft wird es gelblich und sauer.

Jodammonium: Am J. — Wird durch Neutralisiren von Jodwasserstoffsäure mit Ammoniakflüssigkeit oder kohlensaurem Ammoniak und Abdampfen erhalten. Es krystallisirt in Würfeln, lässt sich in sauerstoffgasfreier Atmosphäre sublimiren, zerfliefst an der Luft und wird gelb unter Entweichen von Ammoniak und Bildung von Jodid, aus welchem aber das Jod allmälig abdunstet. Auch in Weingeist ist es löslich.

Fluorammonium: AmFl. — Man erhält das Salz, indem man ein Gemenge aus 1 Thl. feingeriebenem Salmiak und 2¼ Thln. höchst feingeriebenem Fluornatrium, in einem Platintiegel bei gelinder Wärme der Sublimation unterwirft. Der Tiegel ist mit einem einwärts gebogenen Deckel oder einem Platinschälchen bedeckt, worin Wasser befindlich, damit die Temperatur desselben

nicht über 100° C. steigen kann. Es setzt sich, frei von Salmiak in kleinen prismatischen Krystallen an. An der Luft hält es sich unverändert, bei erhöhter Temperatur schmilzt es, ehe es sublimirt. Es kann nicht in Glas aufbewahrt werden, da es dasselbe auch im trocknen Zustande angreift. Von Wasser wird es reichlich, von Weingeist wenig aufgelöst. Die wässerige Lösung, welche auch durch Neutralisiren von Flusssäure mit Ammoniak erhalten werden kann, ist ein vortreffliches Mittel zum Aetzen in Glas. Wird dieselbe bei gewöhnlicher oder erhöhter Temperatur verdampft, so entweicht Ammoniak und es entstehen eine körnig krystallinische Masse oder säulenförmige Krystalle von Fluorwasserstoff-Fluorammonium, das sogenannte saure Fluorammonium: AmFl, HFl. In trockner Luft hält sich das Salz unverändert, in feuchter Luft zerfliefst es (Berzelius). Fällt man aus Kieselflusssäure durch Ammoniakflüssigkeit die Kieselsäure, so giebt die abfiltrirte Flüssigkeit beim Verdampfen ebenfalls dies Salz (Gmelin, vergleiche indess Kieselfluorammonium).

Borfluorammonium: AmFl, BFl_3. Zur Darstellung der Verbindung versetzt man eine Auflösung von Fluorammonium mit Borsäure, und dampft zur Krystallisation, wo das Salz in sechsseitigen Prismen anschiefst. Die Borsäure macht hierbei Ammoniak frei, wirkt also als Base. Der Vorgang kann durch folgende Gleichung veranschaulicht werden: 4 ($H_4N\,Fl$) und $BO_3 = H_4N\,Fl$, BFl_3 und 3 HO und 3 H_3N). Das Salz lässt sich unverändert sublimiren, wodurch es von etwaigem Ueberschusse an Borsäure zu befreien ist, schmeckt wie Salmiak, röthet Lackmus, löst sich leicht in Wasser, ziemlich leicht in Alkohol. Sublimirt zeigt es keine Spur von Krystallisation (Berzelius).

Kieselfluorammonium: AmFl, 2 $SiFl_3$. — Durch Sublimation aus einem Gemenge von Kieselfluorkalium und Kieselfluornatrium mit Salmiak zu erhalten. Die Sublimation kann in Glas ausgeführt werden. Das Sublimat bildet eine zusammenhängende nicht krystallinische Masse, welche sich in Wasser leicht löst. Aus der Lösung schiefsen beim freiwilligen Verdampfen grofse durchsichtige Krystalle an, die beim Erhitzen zerspringen, dann ohne zu schmelzen sublimiren. Ammoniak fällt die Kieselsäure unvollständig aus dem Salze (Berzelius).

Cyanammonium: Am Cy oder H_4N, C_2N. — Das Salz entsteht, wenn Ammoniakgas über glühende Kohlen geleitet wird (II. 1. 285), es setzt sich in den kalten Theilen des Apparats in Kry-

stallen an. Man erhält es auch durch Sublination aus einem Gemenge von Salmiak und Cyankalium. Wasserbadhitze reicht zur Sublimation aus. In Auflösung entsteht es beim Neutralisiren von Cyanwasserstoffsäure und Ammoniakflüssigkeit. Es krystallisirt in Würfeln und ist so flüchtig, dass sein Dampf bei 22° C. einer Quecksilbersäule von $0^{m},45$ das Gleichgewicht hält. Das specif. Gewicht des Dampfes ist 0,764; Ammoniakgas und Cyanwasserstoffgas vereinigen sich ohne Verdichtung zu Cyanammonium bei einer Temperatur, wo dies gasförmig bleibt. Es zersetzt sich sehr leicht, unter Bildung einer stickstoffhaltigen kohligen Masse, riecht deshalb nach Ammmoniak und Blausäure (Berzelius).

Rhodanammonium. Sulphocyanammonium: AmRn oder H_4N, C_2NS_2. — Man erhält das Salz durch Neutralisiren von Rhodanwasserstoffsäure und Ammoniakflüssigkeit oder durch Zersetzung von Kupferrhodanür mit Schwefelammonium (Liebig, II. 1. 644). Es ist in Wasser äufserst leicht auflöslich, auch löslich in Alkohol und schiefst aus letzter Lösung, so wie aus der concentrirten wässerigen Lösung, wenn dieselbe über Schwefelsäure gestellt wird, in grofsen wasserhellen Blättern oder Tafeln an. Für den Chemiker ist es von hohem Interesse wegen der Zersetzungsproducte, welche es beim Erhitzen liefert. Wird es nämlich erhitzt, so schmilzt es bei 145° C., über 160° C. entweichen Ammoniumsulphhydrat, Schwefelwasserstoff, Kohlenstoffsulphid und es bleibt ein gelbgrauer Rückstand, Liebig's Melam (II. 1. 648). Völkel hat durch Zersetzung bei bestimmten verschiedenen Temperaturen eine ganze Reihe neuer Producte daraus erhalten (II. 1. 650).

Mellanammonium: AmC_6N_4. — Nach Liebig durch Zersetzung von Mellanbarium mittelst kohlensauren Ammoniaks zu erhalten. Das Salz ist im Aeufsern von Mellankalium nicht zu unterscheiden; es enthält Krystallwasser, welches in hoher Temperatur entweicht. Das trockne Salz giebt dann Ammoniak und die Zersetzungsproducte der Mellanwasserstoffsäure (II. 1. 642).

Ammoniumsulphurete. Einer jeden von den fünf Verbindungen des Kaliums mit Schwefel (Seite 47 u. f.) entspricht eine Verbindung des Ammoniums mit Schwefel und aufserdem ist noch ein höheres Sulphuret des Ammoniums, das Siebenfach-Schwefelammonium, bekannt, welches in der Kaliumreihe bislang noch fehlt. Die Sulphurete des Ammoniums sind sämmtlich Sulphobasen, die mit vielen Sulphosäuren, z. B. mit Arsensulphiden und

Antimonsulphiden, auch mit Wasserstoffsulphid (Schwefelwasserstoff) Verbindungen eingehen.

Nach Berzelius kann man alle die Ammoniumsulphurete, welche den Kaliumsulphureten entsprechen, dadurch erhalten, dass man die resp. Kaliumsulphurete mit Salmiak mengt, und das Gemenge in einem Distillirapparate gelinde erwärmt. Das Kalium und das Ammonium wechseln ihre Plätze; das Chlorkalium bleibt zurück, die resp. Ammoniumsulphurete sublimiren. Z. B. KaS_2 und AmCl geben AmS_2 und KaCl. Es ist hierbei erforderlich, dass das *Chlorammonium* im Ueberschusse vorhanden sei, wenn das resp. Kaliumsulphuret nicht das Persulphuret (Quinquiessulphuret) ist, weil sich sonst aus den niederen Schweflungstufen diese höchste bildet, auf Kosten des Schwefels vom Schwefelammonium, wodurch Ammonium, zersetzt in Ammoniakgas und Wasserstoffgas, frei wird. Fritzsche hat gelehrt, mehrere der höheren Schweflungsstufen des Ammoniums auf anderem Wege zu gewinnen (siehe unten).

Wenn man Ammoniakgas und Schwefelwasserstoffgas bei gewöhnlicher Temperatur zusammentreten lässt, so vereinigen sich dieselben stets zu gleichen Maafsen (1 Aeq.-Vol. H_3N und 2 Aeq.-Vol. HS), indem Schwefelwasserstoff-Schwefelammonium, das ist Ammoniumsulphhydrat entsteht: H_3N und 2 HS geben H_4NS, HS. Die Verbindung condensirt sich zu farblosen Blättchen, welche äufserst flüchtig sind, alkalisch reagiren, durchdringend nach Ammoniak und Schwefelwasserstoff riechen und an der Luft gelb werden, indem sich eine höhere Schweflungsstufe des Ammoniums bildet.

Das Ammoniumsulphuret: H_4NS entsteht aus Ammoniakgas und Schwefelwasserstoffgas, nach Bineau nur dann, wenn man dieselben bei der Temperatur von — 18° C. in dem erforderlichen Verhältnisse von 2 Vol. des ersten und 1 Vol. des letzteren zusammenbringt: H_3N und HS geben H_4NS. Es gleicht im Aeufsern dem Sulphhydrat. An der Luft giebt es sogleich Ammoniakgas aus, indem Sulphhydrat entsteht: 2 H_4NS geben H_4NS, HS und H_3N.

Wird Schwefelwasserstoffgas in Ammoniakflüssigkeit geleitet bis zur Sättigung, so resultirt eine Auflösung von Ammoniumsulphhydrat, welche unter dem Namen Schwefelwasserstoff-Ammoniak sehr häufig als Reagens in Anwendung kommt: H_3N und 2 HS geben H_4NS, HS. Vermischt man diese Auflösung mit eben so viel Ammoniakflüssigkeit als man mit Schwefelwas-

serstoffgas gesättigt hat, so entsteht eine Auflösung des Sulphurets; H_4NS, HS und H_3N geben 2 H_4NS. Beide Auflösungen sind farblos, werden aber an der Luft gelb. In der Auflösung des Sulphurets wird nämlich ein Theil des Schwefels durch den Sauerstoff der Luft deplacirt, das so entstandene Ammoniumoxyd zerfällt sogleich in Ammoniak und Wasser, und der freie Schwefel löst sich in dem noch unzersetzten Sulphurete auf, damit Supersulphuret (Bissulphuret) bildend. Z. B. 2 H_4NS und O geben H_4NS_2 und HO und H_3N. Bei fortgesetzter Einwirkung des Sauerstoffs der Luft scheidet sich Schwefel ab, oft krystallinisch, und endlich wird alles Ammonium oxydirt, so dass das Endresultat der Zersetzung Ammoniakflüssigkeit und Schwefel ist. Da die Auflösung des Sulphurets direct Schwefel aufzulösen vermag, so kann man durch Digestion derselben mit Schwefel sehr leicht Auflösungen von Supersulphuret (Bissulphuret, Berzelius) erhalten. Die Auflösung des Ammoniumsulphhydrats wird auf ganz ähnliche Weise wie die des Sulphurets durch den Sauerstoff der Luft zersetzt. Anfangs wird darin nur der Wasserstoff des Schwefelwasserstoffs zu Wasser oxydirt und der dadurch freigewordene Schwefel löst sich im Sulphurete zu Supersulphuret (Bissulphuret) nämlich: H_4NS, HS giebt H_4NS_2 und HO, später wird das Sulphuret wie angegeben, zerlegt. Auch die Auflösung des Sulphhydrats nimmt Schwefel auf, wenn man sie mit diesem digerirt und es entwickelt sich dabei Schwefelwasserstoffgas. Für manche Anwendungen ist ein solches schwefelhaltiges (gelbes) Schwefelwasserstoff-Ammoniak dem gewöhnlichen vorzuziehen.

Durch Säuren werden die Auflösungen des Sulphurets, des Sulphhydrats, so wie die daraus durch Digestion mit Schwefel und durch Einwirkung des Sauerstoffs der Luft entstandenen Auflösungen von Supersulphureten gerade so zersetzt, wie dadurch die Auflösungen der analogen Kaliumverbindungen zersetzt werden. Das Ammonium und der Wasserstoff der Säure oder des Hydratwassers der Säure, — je nachdem die Säure eine Wasserstoffsäure, oder das Hydrat einer Sauerstoffsäure ist, — tauschen die Plätze aus, das Sulphuret giebt 1 Aeq. Schwefelwasserstoff, das Sulphhydrat giebt 2 Aeq. Schwefelwasserstoff, die Supersulphurete geben 1 Aeq. Schwefelwasserstoff und lassen so viele Aequivalente Schwefel fallen, als über 1 Aeq. darin enthalten sind (siehe *Sulphur praecipitatum* II. 1. 253, wo anstatt Kalium, Ammonium zu setzen).

Wenn man in eine Auflösung von Ammoniumsulphhydrat (mit

Schwefelwasserstoffgas gesättigte Ammoniakflüssigkeit) Schwefel bringt und zugleich Ammoniakgas einleitet, dann das freie Ammoniak mit Schwefelwasserstoffgas sättigt, sie hierauf wiederum, unter Zusatz von Schwefel, mit Ammoniakgas behandelt und nun nochmals Schwefelwasserstoffgas hindurch leitet, so wird dieselbe so gesättigt, dass sie zu einem krystallinischen Magma erstarrt, welches sich beim Erwärmen auf 40 bis 50° C. zu einer klaren Flüssigkeit löst, aus der bei langsamem Erkalten in einer verschlossenen Flasche grofse orangefarbene Säulen anschiefsen. Diese sind, nach Fritzsche, Ammoniumquinquiessulphuret: (Ammoniumquintisulphuret, Fünffach Schwefelammonium). Sie überziehen sich an der Luft sehr bald mit einer gelben Kruste von Schwefel und werden endlich vollständig zersetzt; es scheidet sich krystallinischer Schwefel aus, Ammoniak und Schwefelwasserstoff entweichen, und ein Theil des Schwefelammoniums wird zu unterschwefligsaurem Ammoniumoxyd oxydirt, das aus der schwefelgelben Masse durch Wasser ausgezogen werden kann. Auch in verschlossenen Gefäfsen giebt die Verbindung sehr bald Ammoniak und Schwefelwasserstoff aus, und es entsteht eine rubinrothe Verbindung, von welcher sogleich die Rede sein wird; das Gefäfs beschlägt, wegen einer Spur von eingeschlossenem Wasser, mit einer gelblichen Flüssigkeit. In Wasser geworfen, bildet das Ammoniumquinquiessulphuret eine citronengelbe Auflösung einer niedrigeren Schwefelungsstufe (Bissulphuret?) und es scheidet sich Schwefel in zähem Zustande aus, der aber bald zu mikroskopischen Krystallen erstarrt. Alkohol giebt anfangs eine citronengelbe Auflösung, nach einiger Zeit aber scheiden sich Krystalle vom Schwefel ab.

Die rubinrothen Krystalle, welche zurückbleiben, wenn man das Quinquiessulphuret in einem geräumigen, mit trockner Luft erfüllten Gefäfse sich zersetzen lässt, sind, nach Fritzsche, Ammoniumseptiessulphuret: AmS_7 (Ammoniumseptisulphuret, Siebenfach-Schwefelammonium). Man erhält dieselben auch, wenn man die Auflösung des Quinquiessulphurets in seiner Mutterlauge (siehe oben) in einer Schale unter einer grofsen, auf einer Glasplatte aufgeschliffenen, Glocke erkalten lässt. Es verflüchtigt sich dabei eine nicht unbedeutende Menge eines niederen Sulphurets, und setzt sich in wässeriger Form an die Wände der Glocke an. Im Allgemeinem hat das Septiessulphuret die Eigenschaften des Quinquiessulphurets, es hält sich aber an der Luft etwas besser als dies, und lässt sich in ganz damit gefüllten Gefäfsen ohne merk-

liche Zersetzung aufbewahren. Auch in Wasser zersetzt es sich etwas schwieriger.

Leitet man in die Flüssigkeit, aus welcher das Quinquiessulphuret krystallisirt ist, unter starker Abkühlung derselben, abwechselnd Ammoniakgas und Schwefelwasserstoffgas, so gesteht dieselbe endlich zu einem schwefelgelben krystallinischen Magma. Beim Erwärmen löst sich dasselbe unter Entwickelung von etwas gasförmigen Schwefelwasserstoff-Ammoniak, und beim Erkalten schiefsen dann aus der Auflösung schwefelgelbe, durchsichtige Krystalle an. Diese sind, nach Fritzsche, das Ammoniumquatersulphuret: AmS_4 (Ammoniumquadrisulphuret, Vierfach-Schwefelammonium). Sie halten sich nur, wenn sie, mit der Mutterlauge befeuchtet, von einer mit Schwefelwasserstoff-Ammoniak gesättigten Atmosphäre umgeben sind. An der Luft entwickeln sie Ammoniumsulphuret und werden roth, dann hellgelb, wie fein zertheilter Schwefel. Wasser löst dieselben leicht; die concentrirte Auflösung hält sich gut; die verdünnte trübt sich durch Abscheidung von Schwefel, besonders beim Erwärmen. Von Alkohol werden sie leicht und unzersetzt gelöst, die Auflösung zersetzt sich aber an der Luft noch schneller als die wässerige Auflösung. Beim Erhitzen geben sie Sulphhydrat und hinterlassen Schwefel.

Durch fortgesetzte Behandlung der Mutterlauge des Quatersulphurets mit Ammoniakgas und Schwefelwasserstoffgas das Tersulphuret und Bissulphuret zu erhalten, gelang Fritzsche nicht; es bildeten sich grofse farblose Blätter von Sulphhydrat.

Der *Liquor Beguini* (*Liquor fumans Boyli; Hepar Sulphuris volatile,* flüchtige Schwefelleber) besteht im Wesentlichen aus Ammoniumsupersulphureten. Man bereitet denselben durch Destillation eines Gemenges aus 3 Thln. gelöschten Kalk, 2 Thln. Salmiak und 1 Thl. Schwefel. Die Vorlage muss anlutirt, aber mit einem Sicherheitsrohre versehen sein. Man erhitzt zuletzt bis zum Glühen des Inhalts der Retorte. Nach neueren Vorschriften soll man 3 Thle. Wasser in der Vorlage vorschlagen. Der *Liquor Beguini* ist eine dunkelgelbe, an der Luft weifse Nebel bildende Flüssigkeit, von durchdringendem Geruch; sie kann noch Schwefel auflösen, wodurch sie die Eigenschaft an der Luft zu rauchen verliert, und giebt bei der Zersetzung durch Säuren Schwefelwasserstoff, unter Ausscheidung von Schwefel. Das Präparat kann durch eine Lösung von Schwefel in Ammoniumsulphuret ersetzt werden.

Selenammonium. — 1 Maafs Selenwasserstoffgas verdichtet sich mit 2 Maafs Ammoniakgas, wenn letzteres in Ueberschuss vorhanden, zu einer weifsen Masse von Ammoniumseleniuret: H_4NSe. Bei überschüssigem Selenwasserstoffgas vereinigen sich gleiche Maafse der beiden Gase zu krystallisirtem Selenwasserstoff-Selenammonium: H_4NSe, HSe, (Ammoniumselenohydrat). Beide Verbindungen werden an der Luft roth, in Folge der Ausscheidung von Selen, und lösen sich in Wasser (lufthaltigem) zu einer rothen Flüssigkeit (Bineau). Destillirt man Selenkalium mit Salmiak, so geht eine rothe Flüssigkeit über, welche ebenfalls ein Seleniuret des Ammoniums enthält

Schwefelsaures Ammoniumoxyd. (Gewöhnliches schwefelsaures Ammoniak). Formel: AmO, SO_3 oder H_4NO, SO_3 oder H_3N HO, SO_3. — Atomgewicht oder Aequivalent: 825,8 oder 66,06. — In 100: Ammoniumoxyd 39,45, Schwefelsäure 60,55 oder Ammoniak 25,83, Wasser 13,62, Schwefelsäure 60,55. — Man erhält das schwefelsaure Ammoniumoxyd durch Neutralisation von Schwefelsäure mit Ammoniakflüssigkeit oder kohlensaurem Ammoniak, und bei der Darstellung des Salmiaks (Seite 204). Die Krystalle sind mit denen des schwefelsauren Kalis isomorph, schmecken scharf salzig, schmelzen bei 140° C., zersetzen sich in höherer Temperatur, wobei das Glas stark zerfressen wird, in Ammoniak, Wasser, Stickstoffgas und schwefligsaures Ammoniumoxyd. Ein kleiner Antheil entgeht der Zersetzung und sublimirt mit dem letztern. Sie lösen sich in 2 Thln. kaltem und 1 Thl. kochendem Wasser, aber nicht in Weingeist von mehr als 85 Volumprocenten.

Man benutzt das schwefelsaure Ammoniumoxyd zur Darstellung von Salmiak, zur Bereitung von Ammoniakflüssigkeit und kohlensaurem Ammoniak, auch zur Alaunfabrication.

Ein saures Salz von der Formel: 3 (AmO, SO_3) + HO, SO_3 erhält man in bestimmbaren Krystallen, wenn man zu dem neutralen so viel Schwefelsäure setzt, als es enthält, die Auflösung eindampft und erkalten lässt (Mitscherlich).

Unterschwefelsaures Ammoniumoxyd. Wie das Kalisalz zu erhalten. Aus der Lösung schiefst es beim Verdunsten derselben in undeutlichen haarförmigen, in Wasser sehr löslichen, in Weingeist unlöslichen, Krystallen an, welche nach der Formel: AmO, S_2O_5 + aq. zusammengesetzt sind (Heeren).

Schwefligsaures Ammoniumoxyd. Es existiren ein neutrales und ein zweifach saures Salz. Die Leichtlöslichkeit, ja selbst Zerfliefslichkeit derselben ist Ursache, dass sie durch

Einleiten von Schwefligsäuregas in Ammoniakflüssigkeit und Verdampfen nicht wohl krystallisirt erhalten werden können. Die auf diese Weise dargestellten Lösungen der Salze benutzt man zur Abscheidung von Selen (II. 1. 341) und Tellur.

Muspratt zeigte zur Darstellung der Salze folgenden Weg. Man leitet Schwefligsäuregas und Ammoniakgas, beide in feuchtem Zustande, in absolutem Alkohol; nach Verlauf von etwa 10 Minuten erfüllt sich die Flüssigkeit mit weifsen seidenglänzenden Krystallen des neutralen Salzes: AmO, SO_2 + aq. Dasselbe reagirt stark alkalisch und schmeckt unangenehm kaustisch. Es giebt beim Erhitzen erst Wasser, dann Ammoniak und endlich ein in Alkohol sehr lösliches, seidenartiges Sublimat von saurem Salze: AmO, 2 SO_2. Die Reaction lässt sich durch folgende Gleichung veranschaulichen: 2 (H_4NO, SO_2 + HO) geben 3 HO und H_3N und H_4NO, 2 SO_2. Lässt man feuchtes Ammoniakgas und Schwefligsäuregas in Aether zusammentreffen, so schlägt sich dasselbe saure Salz als ein feiner Gries nieder. Es reagirt nicht auf Pflanzenfarben, verliert an der Luft eine grofse Menge schwefliger Säure und verwandelt sich allmälig in schwefelsaures Ammoniumoxyd. Es ist sehr löslich in Alkohol und deshalb nicht aus einer alkoholischen Flüssigkeit zu erhalten. Beim Erhitzen giebt es Wasser, schweflige Säure und ein sublimirtes Salz, wahrscheinlich von der Zusammensetzung 2 (H_3N, SO_2) + HO, welche einer Verbindung von schwefligsaurem Ammoniumoxyd mit schwefligsaurem Ammoniak entspricht, analog der Verbindung von kohlensaurem Ammoniumxyd mit kohlensaurem Ammoniak.

Nitroschwefligsaures Ammoniumoxyd: AmO, SO_2NO_2. Siehe II. 1. 323 und II. 2. 101.

Unterschwefligsaures Ammoniumoxyd. Durch Zersetzung einer Auflösung von unterschwefligsaurem Kalk mit kohlensaurem Ammoniumoxyd, und Abdampfen zu gewinnen. Man erhält es als eine aus Nadeln bestehende Krystallmasse oder in rhombischen Tafeln, welche an der Luft schnell zerfliefsen, und nach Rammelsberg, der Formel 3 (AmO, S_2O_2) + aq. entsprechen. (Vergleiche Seite 102.)

Trithionsaures Ammoniumoxyd ist nach neueren Untersuchungen von H. Rose das Salz, welches sich beim Auflösen von Sulphit-Ammon (II. 1. 673) in Wasser bildet.

Selenigsaures Ammoniumoxyd. Es können, nach Berzelius, ein neutrales, ein zweifachsaures und ein vierfach saures Salz erhalten werden. Beim Erhitzen derselben entweichen zuerst

Wasser und Ammoniak, dann reducirt der Wasserstoff des Ammoniaks Selen aus der Säure.

Salpetersaures Ammoniumoxyd. *Nitrum flammans:* Formel: AmO, NO_5 und H_3N HO, NO_5. — Atomgewicht oder Aequivalent: 1001,6 oder 80,12.— In 100: Ammoniumoxyd 32,537, Salpetersäure 67,47 oder Ammoniak 21,29, Wasser 11,24, Salpetersäure 67,47. — Das Salz wird durch Neutralisiren von verdünnter Salpetersäure mit Ammoniakflüssigkeit oder kohlensaurem Ammoniumoxyd und Abdampfen der Lösung zur Krystallisation erhalten (vergleiche II. 1. 104). Es krystallisirt in sechsseitigen Säulen mit sechseitigen Pyramiden, schmeckt kühlend scharf bitter, löst sich sehr leicht in Wasser, wird selbst an der Luft feucht. Es ist die gewöhnliche Quelle für Stickstoffoxydul, da es beim Erhitzen in Wasser und Stickstoffoxydul zerfällt (II. 1. 105). In neuerer Zeit ist das Salz auch als Medicament wieder angewandt worden. Nach den Angaben Einiger enthält das krystallisirte Salz 1 Aeq. Krystallwasser.

Salpetrigsaures Ammoniumoxyd: AmO, NO_3. Durch Zusammenreiben von salpetrigsaurem Silberoxyd mit Salmiak und Wasser oder durch gegenseitige Zerlegung von salpetrigsaurem Bleioxyd und schwefelsaurem Ammoniumoxyd erhält man Lösungen von salpetrigem Ammoniumoxyd, welche zur Darstellung von Stickstoffgas benutzt werden können. Das salpetrigsaure Ammoniumoxyd der Lösung zerfällt nämlich schon, ehe diese anfängt zu kochen, in Wasser und Stickstoffgas (H_4NO, NO_3 giebt 4 HO und 2 N). Das trockne Salz, welches daher nur durch Verdunsten der Lösung bei gewöhnlicher Temperatur erhalten werden kann, giebt beim Erhitzen kein Stickstoffgas, sondern Stickstoffoxydul, Ammoniak und Wasser (Berzelius).

Chlorsaures Ammoniumoxyd: AmO, ClO_5. — Das Salz kann auf verschiedene Weise erhalten werden. Man neutralisirt Chlorsäure mit Aetzammoniak oder kohlensaurem Ammoniumoxyd, oder man fällt eine Auflösung von chlorsaurem Baryt mit kohlensaurem Ammoniumoxyd, oder man vermischt, nach Wonfor, eine siedend heifse gesättigte Auflösung von zweifach weinsaurem Ammoniumoxyd mit einer ebenfalls siedend heifs gesättigten Auflösung von chlorsaurem Kali, so lange noch Weinstein (zweifach weinsaures Kali) niederfälltt, kühlt dann schnell ab, filtrirt, verdunstet bei + 38° C., trennt den sich noch ausscheidenden Weinstein und verdampft dann, bis beim Erkalten das Salz krystallisirt.

Das Salz ist in hohem Grade dadurch ausgezeichnet, dass es im trocknen Zustande früher oder später mit der heftigsten Gewalt von selbst explodirt. Es fängt zuerst an gelb zu werden, stöfst ein, Augen und Nase reizendes, Gas aus, und dann erfolgt in kurzer Zeit die Explosion. Der Wasserstoff des Ammoniums wird wahrscheinlich durch den Sauerstoff der Chlorsäure oxydirt, und das Chlor bildet mit dem Stickstoff Chlorstickstoff (Berzelius). In geringer Menge auf ein heifses Metallblech geworfen, verpufft es mit rothem Lichte. Es löst sich sehr leicht in Wasser und Weingeist, und die wässerige Auflösung giebt beim Kochen Stickstoffgas und Chlorgas.

Chlorigsaures und unterchlorigsaures Ammoniumoxyd sind sehr unbeständige Verbindungen, da der Sauerstoff der Säure unausgesetzt oxydirend auf den Wasserstoff des Ammoniums wirkt. In fester Form haben sie nicht erhalten werden können.

Ueberchlorsaures Ammoniumoxyd: AmO, ClO_7, krystallisirt in rechtwinkligen Prismen mit zweiflächiger Zuspitzung. Es löst sich in 5 Thln. Wasser, also weit leichter, als das entsprechende Kalisalz.

Bromsaures Ammoniumoxyd: AmO, BrO_5. — Direct aus der Säure und Ammoniak oder kohlensaurem Ammoniumoxyd oder durch Zersetzung von bromsaurem Baryt mit kohlensaurem Ammoniumoxyd zu erhalten. Es krystallisirt in Nadeln oder Körnern, verpufft heftig, nicht allein beim Erhitzen sondern auch bei gewöhnlicher Temperatur, noch schneller als das chlorsaure Salz und darf daher nicht in fester Form aufbewahrt werden.

Jodsaures Ammoniumoxyd: AmO, JO_5. — Ist auf directem Wege, wie das vorige Salz, oder durch Zersetzung von Jodsuperchlorür mit Ammoniak zu erhalten. Es krystallisirt bei langsamem Verdunsten der Lösung in glänzenden Würfeln. Bei 150° C. wird es mit zischendem Geräusch zersetzt in Sauerstoffgas, Stickstoffgas, Joddampf und Wasserdampf. Es bedarf bei 15° C. 38 Thle. Wasser, um aufgelöst zu werden, in siedendem Wasser löst es sich reichlicher, nämlich in 7 Thln.

Kohlensaures Ammoniumoxyd. Wir verdanken H. Rose eine höcht schätzbare Untersuchung über die Verbindungen des Ammoniaks und Ammoniumoxyds mit Kohlensäure.

Das neutrale kohlensaure Ammoniumoxyd scheint nicht im freien Zustande existiren zu können. Bei gelindem Erwärmen des gewöhnlichen kohlensauren Ammoniaks der chemischen Fa-

briken und Officinen erhielt H. Rose ein krystallinisches Sublimat, welches als eine Verbindung von kohlensaurem Ammoniak mit kohlensaurem Ammoniumoxyd angesehen werden kann, nämlich als $H_3N, CO_2 + H_4NO, CO_2$. In 100: Ammoniak 39,20, Kohlensäure 50,52, Wasser 10,28. Muspratt bekam dies Salz, als er Kohlensäuregas und Ammoniakgas in wasserfreien Alkohol treten liefs.

Das gewöhnliche kohlensaure Ammoniak der Fabriken, das *Ammonium carbonicum* und *Sal cornu cervi volatile* der Officinen oder das sogenannte anderthalb kohlensaure Ammoniak hat, nach H. Rose, wenn es eine volkommen krystallinische Masse darstellt, nicht verwittert ist, gewöhnlich, aber nicht immer, die Zusammensetzung, welche Phillips für dasselbe gefunden hat, enthält nämlich 3 Aeq CO_2, 2 Aeq. H_3N und 2 Aeq. HO. In 100: Ammoniak 28,92, Kohlensäure 55,91, Wasser 15,17. Daher eben der Name anderthalb kohlensaures Ammoniak. Rose ist geneigt, dies Salz für eine Verbindung von kohlensaurem Ammoniak mit zweifach kohlensaurem Ammoniumoxyd zu halten, für: $H_3N_2, CO_2 + (H_4NO, CO_2 + HO, CO_2)$ und diese Ansicht wird sehr durch das Verhalten des Salzes unterstützt. Es entlässt nämlich, an der Luft liegend, kohlensaures Ammoniak (H_3N, CO_2; II. 1. 673), und es bleibt zweifach kohlensaures Ammoniumoxyd ($H_4NO, CO_2 + HO, CO_2$ zurück; mit wenig Wasser übergossen, löst sich daraus kohlensaures Ammoniak und zweifach kohlensaures Ammoniumoxyd bleibt ungelöst. Es könnte hiernach scheinen, als ob das Ammoniaksalz der Fabriken ein Gemenge sei von kohlensaurem Ammoniak und zweifach kohlensaurem Ammoniumoxyd, aber die krystallinische Beschaffenheit des Salzes spricht dagegen und die Erfahrung, dass viele unzweifelhafte Verbindungen zweier Salze durch Wasser zerlegt werden, wenn das eine Salz auflöslicher als das andere ist.

Das Salz wird aus dem unreinen kohlensauren Ammoniak bereitet, das man auf die beim Salmiak (Seite 203) angegebene Weise erhält. Man mengt das vom Brenzöle braungefärbte rohe kohlensaure Ammoniak mit dem anderthalbfachen Gewichte Thierkohle und sublimirt bei sehr gelinder Wärme. Durch noch einmal wiederholte Sublimation wird es vollkommen weifs erhalten. — Oder man mengt Salmiak oder schwefelsaures Ammoniumoxyd mit 2 Thln. kohlensaurem Kalk und sublimirt aus einer eisernen oder beschlagenen gläsernen Retorte das Salz in die angelegte gläserne Vorlage. Es entweichen hierbei anfangs reines

Ammoniak und Wasser, weil das neutrale kohlensaure Ammoniumoxyd, welches erhalten werden sollte [3 (CaO, CO_2) und 3 (H_4NCl) = 3 CaCl und 3 (H_4NO, OC_2)], für sich nicht bestehen kann, später sublimirt das *Ammonium carbonicum.* Auf folgende Weise kann der Zersetzungsprocess anschaulich gemacht werden.

3 Aeq. kohlens. Ammoniumoxyd =	H_4NO, CO_2	$+ H_4NO, CO_2$	$+ H_4NO, CO_2$
Davon ab 1 Aeq. Wasser und 1 Aeq. Ammoniak	HO		H_3N
Bleibt *Ammon. carb.* der Offic.	$H_3N,$	$CO_2 + (H_4NO, CO_2$	$+ HO, CO_2)$

Auch Kohlensäuregas wird während der Sublimation des *Ammonium carbonicum* frei, weil ein Theil des Products in Wasser, Ammoniak und Kohlensäure zerlegt wird.

Ein nicht vollkommen von Brenzöl freies *Ammonium carbonicum* wird in den Officinen unter dem Namen *Ammonium carbonicum pyroleosum* aufbewahrt. Es wird entweder durch unvollständige Reinigung des oben erwähnten rohen kohlensauren Ammoniaks dargestellt oder dadurch bereitet, dass man das reine *Ammonium carbonicum* mit einer bestimmten Menge von Dippels-Oel mengt, auch wohl sublimirt.

Das *Ammonium carbonicum* der Officinen muss durchscheinend weifs sein (ein pulveriger Ueberzug besteht aus zweifach kohlensaurem Ammoniumoxyd), es muss sich vollständig im Platinlöffel verflüchtigen lassen; die Lösung desselben darf nicht durch Schwefelwasserstoff gefärbt werden (Blei, Kupfer), und nach der Neutralisation mit Salpetersäure dürfen weder Barytsalznoch Silbersalzlösung einen Niederschlag hervorbingen (Schwefelsäure-Salze und Chloride).

Zweifach kohlensaures Ammoniumoxyd. Es ist schon erwähnt, dass das *Ammonium carbonicum* der Officinen an der Luft kohlensaures Ammoniak verliert, und zweifach kohlensaures Ammoniumoxyd zurücklässt, und eben so ist schon angeführt worden, dass Wasser, in geringer Menge angewandt, daraus vorzugsweise kohlensaures Ammoniak aufnimmt, mit Zurücklassung von zweifach kohlensaurem Ammoniumoxyd. Sättigt man eine Auflösung von *Ammonium carbonicum* mit Kohlensäuregas, oder vermischt man dieselbe mit Weingeist, so scheidet sich dies Salz ebenfalls aus. Es ist dem zweifach kohlensauren Kali und Natron analog zusammengesesetzt, enthält nämlich 1 Aeq. Ammoniumoxyd, 1 Aeq. Wasser und 2 Aeq. Kohlensäure. Die Formel ist: $AmO, 2\,CO_2, HO$, und es kann

als ein Doppelsalz von kohlensaurem Ammoniumoxyd und kohlensaurem Wasser betrachtet werden, als: $AmO, CO_2 + H_2O, CO_2$. In 100 enthält es: Ammoniak 21,60, Kohlensäure 55,72, Wasser 22,68.

Aufser den angeführten Salzen existiren noch viele andere; H. Rose hat nämlich nicht weniger als zwölf verschiedene Verbindungen von Ammoniak, Ammoniumoxyd und Kohlensäure dargestellt (Poggendorff's Annalen, Bd. 46. S. 353—411.).

Phosphorsaures Ammoniumoxyd. Der saure phosphorsaure Kalk, welchen man bei der Darstellung der Phosphorsäure aus Knochen erhält, lässt beim Neutralisiren mit Ammoniak oder *Ammonium carbonicum* der Officinen basischen unlöslichen phosphorsauren Kalk fallen, und in Lösung bleibt phosphorsaures Ammoniak. Durch Verdampfen der Lösung, unter Zugabe von Ammoniakflüssigkeit, wenn dieselbe in Folge der Verflüchtigung von Ammoniak saure Reaction annehmen sollte, werden grofse 2- und 1gliedrige Krystalle erhalten, welche nach der Formel: $2 AmO HO, {}_cPO_5$, zusammengesetzt, also das sogenannte neutrale Salz sind. Sie reagiren alkalisch, lösen sich leicht in Wasser, und verwittern an der Luft, indem unter Verflüchtigung von Ammoniak das folgende Salz, das sogenannte saure phosphorsaure Ammoniumoxyd, entsteht. Dies wird auch durch Verdampfen einer, mit Phosphorsäure angesäuerten Lösung, in Quadratoctaëdern erhalten, welche der Formel: $AmO 2HO, {}_cPO_5$ entsprechen, und sich an der Luft unverändert halten. Setzt man zu einer concentrirten Auflösung des neutralen Salzes Ammoniakflüssigkeit, so erstarrt dieselbe zu einem Magma, in Folge der Ausscheidung von schwerlöslichem, sogenanntem basischen phosphorsauren Ammoniumoxyd: $3 AmO, {}_cPO_5$. Beim Glühen geben sämmtliche Salze Ammoniak und Wasser, mit Hinterlassung von Phosphorsäure (II. 1. 378). — Paraphosphorsaures und metaphosphorsaures Ammoniumoxyd sind nun in Auflösung gekannt.

Phosphorsaures Natron-Ammoniak. *Sal microcosmicum*, Phosphorsalz. — Ohne Krystallwasser. Formel: $HOAmONaO, {}_cPO_5$. — Atomgewicht oder Aequivalent: 1720,8 und 137,86. In 100: Natron 22,66, Ammoniumoxyd 18,93, (Ammoniak 12,39, Wasser 6,54), basisches Wasser 6,54, Phosphorsäure 51,86. — Krystallisirt; Formel: $HOAmONaO, {}_cPO_5 + 8$ aq. — Atomgewicht oder Aequivalent: 2620,8 oder 209,86. — In 100: Natron 14,88, Ammoniumoxyd 12,43 (Ammoniak 8,13, Wasser 4,3), basisches Wasser 4,30, Phosphorsäure 34,05, Krystall-

wasser 34,34. — Das Salz findet sich in grofser Menge im Harn (*Sal fusibile urinae*). Man erhält es durch Auflösen von 6 bis 7 Thln. gewöhnlichem phosphorsauren Natron und 1 Thl. Salmiak, in 2 Thln. kochendem Wasser, beim Erkalten krystallisirt. Die Mutterlauge enthält Kochsalz (HO 2NaO, $_c PO_5$ und AmCl geben HOAmONaO, $_c PO_5$ und NaCl). Durch Umkrystallisiren, unter Zufügung von etwas Ammoniakflüssigkeit, wird das Salz von noch anhängendem Kochsalze befreit. Es erleidet ausgedehnte Anwendung als Flussmittel bei Löthrohrversuchen. In gelinder Wärme verliert es 8 Aeq. Wasser, bei starkem Erhitzen entweicht auch das basische Wasser und das Ammoniumoxyd zerfällt in Wasser und Ammoniak, es bleibt metaphosphorsaures Natron zurück, welches leicht schmilzt. Man wird bemerken, dass in diesem Phosphorsäure-Salze alle drei Atome Base verschieden sind, nämlich Wasser, Ammoniumoxyd und Natron; von denen die beiden letzteren zu derselben natürlichen Gruppe gehören. Dies Salz lieferte den Schlüssel zur Constitution der zweibasischen und dreibasischen Säuren, indem Graham von demselben das Gesetz ableitete, dass Basen derselben Gruppe in den Salzen dieser Säuren neben einander vorhanden sein könnten, nicht aber in gewöhnlichen Doppelsalzen. Es existirt kein mit dem mikrokosmischen Salze correspondirendes Phosphorsäure-Salz aufser dem, welches Kali anstatt Ammoniumoxyd enthält; das phosphorsaure Natron mit 14 At. Wasser wurde irrthümlich für ein solches gehalten.

Phosphorigsaures Ammoniumoxyd: AmO, PO_3. Wird wässerige phosphorige Säure mit Ammoniak gesättigt, so erhält man beim Abdampfen der Auflösung grofse vierseitige Säulen, mit vier Flächen zugespitzt. Sie zerfliefsen schnell an der Luft und geben beim Erwärmen Ammoniak, mit Hinterlassung von wasserhaltiger phosphoriger Säure, die bei stärkerem Erhitzen wie gewöhnlich zersetzt wird.

Unterphosphorigsaures Ammoniumoxyd: AmO, PO. Zerfliefsliches, auch in Weingeist lösliches Salz, welches sich beim Erwärmen wie das vorige Salz verhält.

Borsaures Ammoniumoxyd. Trägt man in Ammoniakflüssigkeit Borsäure bis zur Sättigung, zuletzt unter Erwärmung, so schiefsen beim Abkühlen wasserhaltige sechsseitige, mit vier oder sechs Flächen zugespitzte, 2- und 2gliedrige Säulen von vierfach borsaurem Ammoniumoxyd an: $AmO, 4\,BO_3 + 6$ aq. Sie reagiren alkalisch, sind luftbeständig, schmelzen in

höherer Temperatur, mit Zurücklassung von Borsäure, und lösen sich in ohngefähr 8 Thln. Wasser von gewöhnlicher Temperatur auf (Gmelin). — Löst man Borsäure nicht bis zur Sättigung in Ammoniakflüssigkeit, so krystallisirt beim langsamen Erkalten der Lösung zweifach borsaures Ammoniumoxyd: 3 AmO, $2 BO_3 + 4$ aq. in trüben rhombischen Octaëdern mit abgestumpften Endspitzen und oft auch abgestumpften Kanten. Dasselbe reagirt alkalisch, verwittert an der Luft, indem es sich durch Ammoniakverlust in das vorige Salz umändert und löst sich in ohngefähr 12 Thln. Wasser (Gmelin). — Wird dies Salz, in verschlossenen Gefäfsen, in erwärmter sehr concentrirter Ammoniakflüssigkeit aufgelöst, so krystallisirt beim Erkalten die Verbindung: 3 AmO, $4 BO_3 + 3$ aq., also wahrscheinlich: $2 (AmO, BO_3) + (AmO, 2 BO_3) + 3$ aq. Lässt man Ammoniakgas von Borsäure absorbiren, so entsteht dieselbe Verbindung, nur natürlich mit anderem Wassergehalte.

Verbindungen des Ammoniaks mit Metallsalzen, von welchen man annehmen kann, dass sie den Verbindungen des Ammoniums analog sind. — Es ist schon früher II. 1. 677 angeführt worden, dass ein Theil des Ammoniaks, welches von wasserfreien Salzen absorbirt worden ist, mit gröfserer Kraft zurückgehalten wird als das Uebrige, sich nämlich durch Erwärmen nicht entfernen lässt. Wasserfreies Kupferchlorid z. B. absorbirt ein Aequivalent Ammoniak mit der gröfsten Begierde, und bildet damit eine grüne schmelzbare Masse, welche, wegen der grofsen Analogie zwischen Kupfer und Wasserstoff, nach Graham, als analog der Verbindung des Chlorwasserstoffs (Wasserstoffchlorids) mit Ammoniak, also als dem Salmiak analog zusammengesetzt gedacht werden kann. Die Verbindung wird hiernach anzusehen sein als bestehend aus Chlor und aus Ammonium, in welchem ein Aequivalent Wasserstoff durch ein Aequivalent Kupfer vertreten ist, also als $(H_3Cu)NCl$, als das Chlorid eines Radicals, welches Cuprammonium genannt werden kann (Cuprammoniumchlorid). Das schwefelsaure Kupferoxyd hält ebenfalls ½ Aequivalent Ammoniak mit gröfserer Kraft zurück und bildet damit eine Verbindung, welche als bestehend aus schwefelsaurem Kupferoxyd und schwefelsaurem Cuprammoniumoxyd gedacht werden kann:

$$CuO, SO_3 + (H_3Cu)NO, SO_3$$

und welche also genau der Verbindung von schwefelsaurem Kupferoxyd und schwefelsaurem Ammoniumoxyd entspricht:

$$CuO, SO_3 + H_4NO, SO_3.$$

Quecksilberchlorid bildet mit einem halben Aequivalent Ammoniak eine ähnliche Verbindung:

$$HgCl + (H_3Hg)NCl$$

welche dem Alembrothsalze, der Verbindung des Quecksilberchlorids mit dem Ammoniumchlorid, analog zusammengesetzt ist:

$$HgCl + H_4NCl.$$

Eine andere Ansicht über die Zusammensetzung dieser und anderer Verbindungen des Ammoniums ist von Kane aufgestellt worden. Kane betrachtet, wie Seite 202 angegeben, den Salmiak als ein Doppelsalz vom Amidwasserstoff (Wasserstoffamid) mit Chlorwasserstoff (Wasserstoffchlorid): HAd + HCl; und das Salz, was eben Cuprammoniumchlorid genannt wurde, als eine correspondirende Verbindung von Wasserstoffamidid mit Kupferchlorid: HAd + CuCl. Graham und Kane stimmen darin überein, dass diese beiden Salze eine gleiche Constitution haben, aber nicht darin, wie diese Constitution sei. Um diese Ansicht auch auf die Verbindungen des Ammoniaks mit den Sauerstoffsäuren ausdehnen zu können, z. B. auf das schwefelsaure Ammoniumoxyd, macht Kane dieselben den Salzen der Magnesiagruppe ähnlich, welche zwei Aequivalente Oxyd enthalten. Indem er die Hypothese gelten lässt, dass zwei Atome von den zu dieser Gruppe gehörenden Oxyden (zu denen auch das Wasser gehört) in Verbindungen einem Atome der zur Kaligruppe gehörenden Oxyde äquivalent sind (Seite 202), betrachtet er das schwefelsaure Kupferoxyd, das nach Graham ein Atom Constitutionswasser enthält, als eine Verbindung von Schwefelsäure mit einer Base, welche aus einem Atome Kupferoxyd und einem Atome Wasser besteht, und giebt ihm die folgende Formel:

Schwefelsaures Kupferoxyd . . . $(CuO\,HO) + SO_3$,

wonach denn das schwefelsaure Ammoniumoxyd die folgende Formel erhält:

Schwefelsaures Ammoniumoxyd . . . $(HAd\,HO) + SO_3$.

Die Hypothese, dass zwei Atome der zur Magnesiagruppe gehörenden Basen äquivalent sind einem Atome der Basen der Kaligruppe, hat durch Kane's Untersuchungen eine neue Stütze erhalten, aber sie ist zu zweifelhaft, um als Base für ein theoretisches Gebäude dienen zu können. Durch die erwähnte Hypothese geleitet, ist indess Kane auf neue und interessante Beziehungen zwischen den Ammoniakverbindungen gestoſsen, und dieselbe kann vielleicht eine genauere und deutlichere Ansicht von

der innern Constitution dieser Körper geben, als es die Ammoniumtheorie thut. Unsere Theorie über die Constitution der Verbindungen sind indess noch zu ungewiss, um für etwas mehr gelten zu können, als künstliche Hülfsmittel, durch welche die Art und Weise der Bildung dieser Körper und die Veränderungen, welche sie erleiden können, anschaulicher gemacht wird; und eine Theorie über die Constitution solcher Körper lässt man mehr ihrer Bequemlichkeit, denn ihrer Wahrheit wegen, gelten. Dieser Zustand der Dinge veranlasst uns, die Ammoniumtheorie beizubehalten, welche einen Grad von Einfachheit in unsere Ansichten über die eigenthümliche Classe der Ammoniakverbindungen, auf welche sie angewandt wird, gebracht hat, der nicht leicht übertroffen werden konnte. Die Annahme derselben darf aber die Berücksichtigung anderer Theorien, z. B. der von Kane, durch welche Untersuchungen erleichtert werden, und welche am Ende selbst wahrer sein können, keineswegs ausschliefsen (Graham).

II. Metalle der alkalischen Erden.

Barium.

Zeichen: Ba. — Atomgewicht oder Aequivalent: 855,3 oder 68,42. (858, Pelouze.)

Davy erhielt im Jahre 1808 das metallische Radical der Baryterde (s. diese) mit Hülfe der Volta'schen Säule auf folgende Weise. Aus Baryterde oder kohlensaurem Baryt wurde mit Wasser ein Teig gebildet und dieser auf Platinblech gelegt; in eine Vertiefung dieses Teiges wurde etwas Quecksilber geschüttet und dieses mit dem negativen, das Platinblech aber mit dem positiven Pole der Säule in Verbindung gesetzt. Das erhaltene Amalgam wurde durch Erhitzen in einer retortenförmig gebogenen Röhre, die mit Steinöldampf (besser Wasserstoffgas) gefüllt war, von Quecksilber befreit. Unrein erhielt es Davy, indem er Kaliumdampf über weifsglühendes Chlorbarium und weifsglühende Baryterde leitete. Das reducirte Metall konnte mit Kalium ausgezogen werden. — Wenn man, nach Böttger, eine gesättigte Auflösung von Chlorbarium mit Natriumamalgam schüttelt, so vertauschen das Natrium und Barium die Plätze und es entsteht ein festes Bariumamalgam, aus welchem sich das Quecksilber, wie erwähnt, entfernen lässt. Man

darf bei der Destillation des Amalgams die Temperatur nicht zum Rothglühen steigern, weil sonst das Barium das Glas zerlegt.

Das Barium ist ein silberweifses Metall; es schmilzt unter der Rothglühhitze, hat ein gröfseres specif. Gewicht als Vitriolöl, indem es darin untersinkt, und oxydirt sich im Wasser mit grofser Lebhaftigkeit zu Baryt. Der Name Barium ist von Baryt abgeleitet und dieser von Schwerpath (*βαρυσ*, schwer).

Verbindungen des Bariums.

Baryt (Baryterde, Bariumoxyd). — Formel: BaO. — Atomgewicht oder Aequivalent: 955,3 oder 77,242. — Die Baryterde findet sich in der Natur am häufigsten in Verbindung mit Schwefelsäure als Schwerspath, und in Verbindung mit Kohlensäure als Witherit, aufserdem in einigen anderen Mineralien, so im Barytocalcit und Barytharmotom (Kreuzstein). Scheele und Gahn waren die ersten, welche die Schwererde von der Kalkerde unterschieden. Bergmann bestätigte die Eigenthümlichkeit derselben und nannte sie Schwererde (*Terra ponderosa*). Kirwan gab ihr den Namen *Barytes* (von *βαρυσ*, schwer).

Man erhält die reine wasserfreie Baryterde durch anfangs gelindes dann heftiges Glühen des salpetersauren Baryts in einer Porzellanretorte oder in einem gut bedeckten Porzellantiegel. Wird nicht hinreichend stark erhitzt, so bleibt salpetrigsaurer Baryt zurück, welchen man früher für Bariumsuperoxyd hielt. — Auch der jodsaure Baryt hinterlässt beim heftigen Glühen in einer Porzellanretorte reinen Baryt, er lässt sich leichter zersetzen als der salpetersaure Baryt, und hat nicht, wie dies, die unangenehme Eigenschaft zu schmelzen und sich aufzublähen; es entweichen Jod und Sauerstoff und ersteres kann aufgefangen werden. (Vergleiche indess II. 1. 543.) Durch Weifsglühen eines Gemisches aus kohlensaurem Baryt mit $^1/_{10}$ Kohlenpulver im Thontiegel erhält man unter Entweichen von Kohlenoxydgas ebenfalls reinen Baryt und nach Abich auch, wenn man kohlensauren Baryt allein im Platintiegel im Gebläseofen bis zum Schmelzen erhitzt.

Die Baryterde ist eine grauweifse, zerreibliche Masse, welche äufserst begierig Wasser und Kohlensäure anzieht, beim Besprengen mit Wasser sich erhitzt und zu Pulver zerfällt (sich löscht), indem Barythydrat gebildet wird. Sie reagirt sark alkalisch, wirkt

ätzend, jedoch weniger als die Alkalien, und ist giftig. Erhizt man sie in einer Porzellanröhre zum Rothglühen, indem man Sauerstoff darüber leitet, so absorbirt sie das Gas sehr begierig und es entsteht ein Superoxyd. Zur Darstellung dieser Verbindung wird die wasserfreie Baryterde vorzugsweise bereitet (siehe unten Bariumsuperoxyd).

Barythydrat. — Formel: BaO, HO. — Atomgewicht oder Aequivalent: 1067,8 oder 85,45. — In 100: Baryt 89,47, Wasser 10,53. Krystallisirt. BaO, HO + 8 aq. — In 100: Barythydrat 54,2, Wasser 45,7. — Baryterde mit Wasser besprengt, löscht sich, wie erwähnt, zu Barythydrat; aus einer kochend heifs bereiteten Auflösung erhält man beim Erkalten Krystalle. Man kann, um für diesen Zweck Baryterde zu erhalten, den salpetersauren Baryt, nach Mohr, mit dem gleichen oder doppelten Gewichte Schwerspath gemengt, glühen, wodurch das lästige Aufschwellen bei der Zersetzung vermieden wird.

Artus befördert die Zersetzung durch Zusatz an Eisen. Es wird ein inniges Gemenge aus 8 Thln salpetersaurem Baryt und 3 Thln. Eisenfeilspähnen löffelweise in einen rothglühenden irdenen Tiegel eingetragen; die Masse, nachdem sie zu schäumen aufgehört, teigig und endlich bröcklich geworden ist, mit einem eisernen Spatel herausgenommen, nach dem Erkalten zerstofsen und hierauf, so wie der Tiegel selbst, mit Wasser ausgekocht. Man erhält gegen 5 Thle. Krystalle. Die Mutterlauge kann als Barytwasser benutzt oder in einer Retorte eingekocht werden (Wittstein).

Sehr zweckmäfsig lässt sich der krystallisirte Baryt aus dem natürlichen schwefelsauren Baryt, dem Schwerspathe, darstellen. Man glüht den fein gepulverten (auch wohl geschlämmten) Schwerspath mit Kohle, wie es beim Bariumsulphuret angegeben, kocht die geglühte schwarze Masse mit Wasser aus, um das entstandene Schwefelbarium aufzulösen, filtrirt heifs, und setzt zu dem kochenden Filtrate (welches nicht eine einfache Lösung von Schwefelbarium ist, aber für vorliegenden Fall als solche gelten kann; siehe Schwefelbarium) Kupferoxyd (pulverisirte Kupferasche, Kupferhammerschlag) so lange hinzu, bis ein Tropfen der abfiltrirten Lauge Bleisalze nicht mehr schwarz, sondern weifs fällt, filtrirt dann sogleich in ein zu verschliefsendes Gefäfs, wo sich dann beim Erkalten, wenn zum Auskochen nicht zu viel Wasser angewandt wurde, Krystalle von Aetzbaryt absetzen (Vogel). Man glaubte früher, dass bei der Zerlegung des Schwefelbariums durch

Kupferoxyd nur Baryt und Schwefelkupfer sich bildeten (BaS und CuO geben BaO und CuS), aber nach neueren Untersuchungen von Mohr ist der Process complicirter, entsteht nämlich zugleich unterschwefligsaurer Baryt: 6 BaS und 8 CuO geben 5 BaO und BO, S_2O_2 und 4 Cu_2S. Anstatt des Kupferoxyds kann man, nach Mohr, auch Mangansuperoxyd (Braunstein) anwenden, aber die Barytlösung ist dann gewöhnlich von Unreinigkeiten etwas gefärbt. Die Reaction ist ähnlich: 6 BaS und 4 MnO_2 geben 5 BaO und BaO, S_2O_2 und 4 MnS.

Die auf die eine oder andere Weise gewonnenen Krystalle enthalten 8 Aeq. Krystallwasser (Smith, Otto), nach Filhol 7 Aeq., nach Anderen 9 Aeq. Sie lösen sich in 3 Thln. kochendem Wasser und in 20 Thln. Wasser von 15° C., ziehen, wie auch ihre Auflösung, mit grofser Begierde Kohlensäure aus der Luft an und verwandeln sich in kohlensauren Baryt; sie schmelzen leicht und entlassen bei starkem Erhitzen das Krystallwasser. Das zurückbleibende Hydrat BaO, HO schmilzt unter der Rothglühhitze zu einer öligen Flüssigkeit, welche beim Erkalten zu einer krystallisirten Masse erstarrt, die nur sehr langsam die Kohlensäure aus der Luft anzieht und daher den besten Zustand darbietet, in welchem man Barythydrat aufbewahrt. Auch bei der Darstellung von Schwefelbarium kann man Barythydrat erhalten (siehe dieses).

Die wässerige Auflösung des Barythydrats wird gewöhnlich Barytwasser genannt; sie ist ätzend, obgleich nicht so sehr als Kali- oder Natronlösung. Man benutzt sie, um Kohlensäure aus der atmosphärischen Luft oder aus anderen Gasen zu entfernen, auch zur Abscheidung der Magnesia, behufs der Bestimmung der Alkalien, bei analytischen Untersuchungen.

Der Baryt wird im freien Zustande oder in den auflöslichen Salzen besonders dadurch erkannt, dass Schwefelsäure selbst in den verdünntesten Lösungen einen weifsen Niederschlag von schwefelsaurem Baryt hervorbringt, welcher in Salpetersäure und Salzsäure unlöslich ist. Von dem, im Allgemeinen sehr ähnlichen, Strontian unterscheidet sich der Baryt unter anderen dadurch, dass eine Auflösung von schwefelsaurem Strontian eine Trübung in Barytsalzauflösungen erzeugt, und dass die Barytsalzauflösungen durch Kieselflusssäure und chromsaures Kali gefällt werden.

Der Baryt und alle auflöslichen Barytsalze wirken giftig.

Bariumsuperoxyd. — Formel: BaO_2. — Atomgewicht oder Aequivalent; 1055,3 oder 84,42. — In 100: Barium 81,05, Sauerstoff 18,95. — Zur Darstellung von Bariumsuperoxyd erhitzt man wasserfreien Baryt in einer Röhre von Porzellan oder schwer schmelzbarem Glase zum schwachen Glühen und leitet Sauerstoffgas darüber, das man vorher durch eine mit Kalihydrat gefüllte Röhre hat gehen lassen, um es von Kohlensäure und Feuchtigkeit zu befreien (Gay-Lussac und Thénard). Es ist ein graues Pulver, das beim Uebergiefsen mit kaltem Wasser ein Hydrat bildet, durch kochendes Wasser aber zerlegt wird. Das Hydrat kann man auch erhalten, wenn man zu Baryt, der in einem Porzellantiegel zum kaum bemerkbaren Glühen erhitzt ist, nach und nach das Vierfache des Gewichtes chlorsaures Kali bringt. Beim Uebergiefsen der Masse mit kaltem Wasser löst sich Chlorkalium auf, und das Bariumsuperoxydhydrat ($BaO_2 + 6$ aq.) bleibt zurück (Liebig und Wöhler).

In verdünnte Säure getragen, lösen sich sowohl das Superoxyd als auch dessen Hydrat ohne Sauerstoffgasentwickelung auf, es entsteht nämlich ein Barytsalz und es wird Wasserstoffsuperoxyd gebildet; sie dienen vorzüglich zur Darstellung dieser Verbindung (II. 1. 643). Giebt man, als Gegensatz hiervon, Wasserstoffsuperoxyd zu überschüssigem Barytwasser, so scheiden sich glänzende Blättchen von Bariumsuperoxydhydrat aus.

Schwefelbarium. — Das reine Bariumsulphuret, BaS, kann durch Glühen von Baryt in einem Strome Schwefelwasserstoffgas oder durch Glühen von schwefelsaurem Baryt in einem Kohlentiegel oder auf einer Unterlage von Kohlen erhalten werden. Es ist weifs, verwandelt sich an der Luft unter Ausgeben von Schwefelwasserstoff in kohlensauren Baryt, beim Erhitzen unter Luftzutritt nur sehr schwierig in schwefelsauren Baryt.

Das durch Glühen von schwefelsaurem Baryt mit Kohle und organischen Substanzen bereitete, rohe, unreine, Schwefelbarium bildet den Ausgangspunkt für die Darstellung der meisten Barytsalze. Fein pulverisirter, am besten geschlämmter, Schwerspath wird mit $1/5$ Kohlenpulver und $1/8$ Roggenmehl oder Kolophonium innig gemengt und in einem gut bedeckten Tiegel anhaltend und stark geglüht. Sehr zweckmäfsig giebt man, wenn es die Zeit gestattet, die Tiegel in einen Ziegelofen oder Töpferofen. — Oder man macht aus 1 Theil pulverisirtem Schwerspath, $1/4$ Kohlenpulver und $1/8$ groben

Roggenmehl mit Wasser einen steifen Teig, formt daraus Kugeln oder Cylinder von 1½ Zoll Durchmesser, trocknet dieselben völlig aus, schichtet sie mit Kohlen in einem Windofen und lässt diese sich langsam entzünden und bei starker Hellrothglühhitze abbrennen. Die unterste Kohlenschicht muss ½ bis 1 Fufs hoch sein, man wirft glühende Kohlen oben auf, und bedeckt, wenn das Ganze in voller Gluth ist, mit Asche und Backsteinen, verschliefst die Züge und lässt sehr langsam erkalten (Liebig).

Beim Glühen des Schwerspaths mit Kohle oder kohlehaltigen Substanzen wird sowohl der Sauerstoff des Baryts als auch der der Schwefelsäure durch den Kohlenstoff als Kohlenoxyd weggeführt (BaO, SO_3 und 4 C geben BaS und 4 CO). Das so erhaltene (rohe) Schwefelbarium ist weifs oder gelblich oder von beigemengter Kohle schwärzlich und schmeckt kaustisch und schweflig.

Das Verhalten des Schwefelbariums gegen Wasser ist von Rose aufgeklärt worden. Behandelt man dasselbe wiederholt mit zur vollständigen Auflösung unzureichenden Mengen Wassers, so findet sich in den ersten Auszügen vorzugsweise Bariumsulphhydrat (Schwefelwasserstoff-Schwefelbarium), neben einer geringen Menge Supersulphuret, welche durch Einwirkung der Luft entstanden, die Flüssigkeiten gelb färbt, in den folgenden Auszügen Bariumsulphuret (oder Bariumsulphhydrat und Baryt in solchem Verhältnisse, dass man darin Bariumsulphuret annehmen kann O.), in den späteren Bariumsulphuret und Baryt, in den letzten nur Baryt. Das neutrale schwefelsaure Manganoxydul giebt ein einfaches Mittel ab, um dies zu beweisen. Die ersten Auszüge geben damit einen fleischrothen Niederschlag von Schwefelmangan unter Entwickelung von Schwefelwasserstoff, die folgenden geben denselben Niederschlag, ohne dass Schwefelwasserstoff entweicht, die späteren geben einen immer mehr und mehr weifsen Niederschlag, weil sich dem Schwefelmangan Manganoxydul beimengt, die letzteren endlich einen rein weifsen Niederschlag. Das Schwefelbarium wird also bei der Behandlung mit Wasser auf angegebene Weise, das ist mit einer zur vollständigen Auflösung unzureichenden Menge Wasser, in Baryt und Bariumsulphhydrat zersetzt (2 BaS und HO geben BaO und BaS, HS). Behandelt man das Schwefelbarium auf einmal mit der zur Auflösung erforderlichen Menge Wasser, so resultirt eine Auflösung, welche mit schwefelsaurem Manganoxydul kein Schwefelwasserstoffgas entwickelt. Es fragt sich nun, enthält auch diese Auflösung Baryt und Sulphhydrat oder stellt dieselbe einfach

eine Auflösung von Bariumsulphuret dar. Diese Frage wird sich direct schwierig entscheiden lassen, da eine Auflösung von Bariumsulphuret (BaS) und eine Auflösung, worin gleiche Aequivalente Baryt und Bariumsulphhydrat enthalten sind, ein ganz gleiches Verhalten zeigen müssen. Wir nehmen an, dass die Alkalimetallsulphurete sich ohne Zersetzung in Wasser auflösen und dass Sulphurete der Alkalimetalle entstehen, wenn man Sulphhydrate derselben mit Alkalien vermischt (KaS, HS und KaO = 2 KaS und HO). Giebt nun das Bariumsulphuret beim Auflösen in Wasser Baryt und Bariumsulphhydrat, so liegt der Schluss nahe, dass auch die Alkalimetallsulphurete unter diesen Umständen zerlegt werden, dass das, was man eine Auflösung von Kaliumsulphuret nennt, eine Auflösung von Kalihydrat oder Kaliumsulphhydrat sei. Die Verschiedenheit der Löslichkeit des Barythydrats und des Bariumsulphhydrats lässt bei der Behandlung des Schwefelbariums mit wenig Wasser die Zersetzung erkennen, was bei dem Schwefelkalium u. a. nicht der Fall ist, und diese verschiedene Löslichkeit kann auch bedeutenden Einfluss auf die Zersetzung haben, ja kann möglicher Weise die Zersetzung bedingen.

Kocht man Schwefelbarium mit Wasser, so bleibt beim Erkalten des Auszugs das leichtlösliche Bariumsulphhydrat in Auflösung, und Krystalle, welche Barythydrat oder Verbindungen von Barythydrat mit Bariumsulphuret sind (Oxysulphurete), setzen sich ab. H. Rose bekam aus einem solchen kochend bereiteten Auszuge eine schuppige und eine körnige Krystallisation, von denen die erstere annäherungsweise auf 4 Aeq. Baryt, 3 Aeq. Bariumsulphuret und 58 Aequivalente Wasser, die letztere auf 1 Aequivalent Baryt, 1 Aeq. Sulphuret und 20 Aeq. Wasser enthielt. Grofse tafelartige Krystalle, welche sich aus einem solchen Auszuge nach längerer Zeit gebildet hatten, entsprachen der Formel: 3 BaS, BaO, + 28 aq. In diesen Oxysulphureten sind die Bestandtheile so lose gebunden, dass beim Umkrystallisiren Baryt anschiefst und Sulphhydrat in der Flüssigkeit bleibt. Concentrirt man die Mutterlauge, aus welcher die Oxysulphurete sich abgesondert haben, in einer Retorte, so erhält man beim Erkalten körnige Krystalle von wasserhaltigem Sulphuret: BaS + 6 aq. und die davon abgehende Mutterlauge erstarrt bei weiterer Concentration zu einer krystallinischen Masse von Sulphhydrat, das auch durch Behandeln einer Barytlösung mit Schwefelwasserstoff, Eindampfen u. s. w. erhalten werden kann.

Kocht man Bariumsulphuret oder Bariumsulphhydrat mit

Schwefel, so entsteht ein Supersulphuret, wahrscheinlich BaS_5 (bei Anwendung von Sulphhydrat unter Freiwerden von Schwefelwasserstoff), und ein solches bildet sich auch neben unterchwefligsaurem Baryt, wenn man Barythydrat mit Schwefel kocht.

Phosphorbarium. Wenn man auf wasserfreie Baryterde, die in einem Kölbchen zum Glühen erhitzt ist, kleine Stückchen Phosphor wirft oder wenn man über die glühende Erde Phosphordämpfe leitet, so resultirt eine braune Masse, ein Gemenge von Phosphorbarium und phosphorsaurem Baryt. Wahrscheinlich geben 14 BaO und 7 P ein Gemenge von $5 Ca_2P$ und $2 (2 CaO, PO_5)$. Beim Uebergiefsen mit Wasser giebt das Phosphorbarium der Masse: Phosphorwasserstoff und unterphosphorigsauren Baryt (siehe Phosphorcalcium).

Chlorbarium. *Barium chloratum, Chloretum Barii.* Auch wohl: *Baryta muriata.* Aelterer Name: *Terra ponderosa salita.* Wasserfrei; Formel: BaCl. — Atomgewicht oder Aequivalent: 1298,5 oder 103,88. — In 100: Barium 65,87, Chlor 34,13. — Krystallisirt; Formel: $Ba Cl_2 + 2$ aq. — Atomgewicht und Aequivalent: 1523,5 oder 121,88. — In 100: Barium 56,15, Chlor 29,09, Wasser 14,76.

Das Salz wird am bequemsten aus dem Seite 227 erwähnten Schwefelbarium bereitet. Man übergiefst das rohe Schwefelbarium mit 3 bis 4 Thln. kochenden Wassers und setzt Salzsäure (gewöhnliche käufliche) bis zur fast vollständigen Neutralisation hinzu, das heifst bis Curcumapapier nur noch sehr schwach gebräunt wird. Die Operation muss im Freien oder unter einem gut ziehenden Rauchfange vorgenommen werden. Hierauf colirt oder filtrirt man, neutralisirt die Lauge vollständig, dampft ein, filtrirt nochmals und verdampft nun zum Krystallisationspunkte, wo dann beim Erkalten Chlorbarium in tafelförmigen Krystallen anschiefst, während vorhandenes Chlorstrontium und Chlorcalcium in der Mutterlauge zurückbleiben. Diese giebt beim Verdampfen noch Krystalle von Chlorbarium, welche mit den vorigen durch Umkrystallisiren gereinigt werden. Der Process bedarf kaum einer Erläuterung. BaS und HCl geben BaCl und HS; die unvollständige Neutralisation des rohen Schwefelbariums mit Salzsäure verhindert, dass Thonerde, Eisen und Mangan in die Lauge gelangen.

Nach Duflos glüht man ein Gemenge aus 4 Thln. gepulvertem Schwerspathe, 1 Thl. gebranntem Kienrufs oder Kohlenpulver und 2. Thln. geschmolzenem Chlorcalcium im Tiegel, so lange

sich noch Flämmchen von brennendem Kohlenoxydgas zeigen, nimmt dann die Masse aus dem Tiegel, zerstöfst sie nach dem Erkalten, zieht sie mit Wasser aus, filtrirt und verdampft zur Krystallisation. Der Rückstand ist Schwefelcalcium (BaO, SO_3 und $CaCl$ und $4C$ geben CaS und $BaCl$ und $4CO$). — Man kann auch 2 Thle. Schwerspath mit 1 Thl. Chlorcalcium schmelzen, die geschmolzene Masse mit kochendem Wasser übergiefsen, einmal aufkochen und filtriren, wo beim Erkalten Chlorbarium anschiefst. Der Rückstand ist Gyps. (BaO, SO_3 und $CaCl$ geben CaO, SO_3 und $Ba Cl$.) Lässt man die geschmolzene Masse zu lange mit Wasser in Berührung, so bilden sich wieder Schwerspath und Chlorcalcium.

Auch durch Auflösen von kohlensaurem Baryt (von natürlichem, wenn man ihn haben kann) in Salzsäure bis zur Neutralisation und Abdampfen erhält man das Salz.

Verunreinigung des Salzes mit Eisen ist durch Digestion seiner Auflösung mit kohlensaurem Baryt oder durch ein wenig Ammoniakflüssigkeit, Verunreinigung mit Kupfer durch Schwefelwasserstoff, Schwefelwasserstoffammoniak oder Schwefelbarium, Verunreinigung mit Chlorstrontium durch Umkrystallisiren oder Behandeln mit Weingeist, in welchem sich dies Salz auflöst, zu entfernen.

Das Chlorbarium krystallisirt in flachen vierseitigen Tafeln, welche an den Ecken schräg abgestumpft sind (2- und 2gliederig), und welche den Schwerpathkrystallen gleichen. Die Krystalle sind luftbeständig, schmecken unangenehm bitter, scharf salzig und wirken ekelerregend und giftig. Sie enthalten 2 Aeq. Wasser (14,76 Procent), welche sie beim Erhitzen bis 100° C. verlieren. 100 Thle. Wasser lösen bei 15° C. 43,5 Thle., bei 105° C., dem Siedepunkte der gesättigten Auflösung, 78 Theile des Salzes auf. Von wasserfreiem Alkohol soll das Salz 400 Thle. zur Auflösung erfordern. In concentrirter Salzsäure ist es unlöslich.

Das officinelle Chlorbarium muss ungefärbte trokne tafelförmige Krystalle darstellen. Die verdünnte Auflösung derselben darf nicht durch Blutlaugensalz und Schwefelwasserstoffammoniak gefärbt werden (Eisen, Kupfer; enthält das Blutlaugensalz schwefelsaures Kali, was häufig der Fall ist, so fällt schwefelsaurer Baryt nieder, und in concentrirten Lösungen von Chlorbarium entsteht durch Blutlaugensalz ein Niederschlag von Ferrocyanbariumkalium, was zu beachten). Wird die Auflösung mit Schwefelsäure ausgefällt, so muss die vom schwefelsauren Baryt abfiltrirte Flüssigkeit auf einer Platinschale vollständig verdampfen (Alkalisalze).

Weingeist, mit den Krystallen digerirt, darf nicht mit rother Flamme verbrennen (Chlorstrontium). Chlorstrontium und Chlorcalcium enthaltendes Chlorbarium kann auch nicht trocken sein.

Das Chlorbarium ist eins der gebräuchlichsten Reagentien (auf Schwefelsäure).

Brombarium. Wasserfrei: BaBr; krystallisirt: BaBr + 2 aq. — Das Salz kann durch Neutralisiren von Bromwasserstoffsäure mit Baryt, kohlensaurem Baryt oder Schwefelbarium dargestellt werden oder indem man Brom mit Wasser übergiefst und rohes Schwefelbarium in erforderlicher Menge zusetzt (Br und BaS geben S und BaBr). Die Auflösung giebt beim Erkalten Krystalle, welche denen des Chlorbariums völlig gleichen. Von dem Chlorbarium unterscheidet sich das Salz vorzüglich dadurch, dass es von absolutem Alkohol leicht aufgenommen wird (Hünefeld).

Jodbarium: BaJ. — Wie das Brombarium zn erhalten (siehe auch S. 61). Die Lösung muss schnell in einem Kolben eingekocht oder im Vacuo verdampft werden, da sie durch die Kohlensäure der Luft zersetzt wird. Man erhält feine Nadeln von wasserhaltigem Salze, die in Wasser und Alkohol sehr löslich sind, wie die Lösung durch die Kohlensäure der Luft Zersetzung erleiden und beim Erhitzen unter Luftzutritt Jod ausgeben und Baryt hinterlassen.

Fluorbarium: BaFl. — Frisch gefällter kohlensaurer Baryt verwandelt sich beim Digeriren mit überschüssiger Fluorwasserstoffsäure in Fluorbarium. Das Salz ist sehr schwer löslich und wird beim Glühen nicht zersetzt (Berzelius). Vermischt man Auflösungen von Fluorkalium und Chlorbarium, so scheidet sich ein Doppelsalz: BaCl, BaFl, in körnigen Krystallen aus, das durch anhaltende Behandlung mit Wasser theilweis zersetzt wird (Berzelius).

Borfluorbarium: BaFl, BFl_3 wird erhalten durch Auflösen von kohlensaurem Baryt in verdünnter Borfluorwasserstoffsäure, so lange als jener noch ohne Rückstand aufgenommen wird. Beim Abdampfen der Lösung schiefst zuerst Borsäure, dann, bei Syrupsconsistenz, das Salz mit 2 Aeq. Wasser an. Es löst sich in Wasser; von Alkohol wird es zersetzt, indem dasselbe ein saures Salz auflöfst. Beim Glühen hinterlässt es Fluorbarium (Berzelius).

Kieselfluorbarium: 3 BaFl, 2 $SiFl_3$. — Der körnig krystallinische Niederschlag, welcher sich bildet, wenn man eine Auflösung von Chlorbarium mit Kieselfluorwasserstoffsäure versetzt, ist

das Salz. Es ist so schwer löslich, dass der Baryt durch Kieselfluorwasserstoffsäure so gut wie vollständig abgeschieden wird.

Cyanbarium: BaCy. Durch Glühen von Cyaneisenbarium oder mittelst Cyanwasserstoffsäure und Barythydrat darzustellen. Es ist im Wasser schwer löslich, die Lösung reagirt alkalisch und wird durch die Kohlensäure der Luft unter Ausscheidung von Cyanwasserstoffsäure zersetzt.

Rhodanbarium. Sulphocyanbarium: BaC_2NS_2. — Durch Neutralisiren von Rhodanwasserstoffsäure mit kohlensaurem Baryt zu erhalten. Die concentrirte Auflösung giebt über Schwefelsäure lange zerfliefsliche Nadeln, welche 2 Aeq. Wasser enthalten. Das wasserfreie Salz schmilzt bei Ausschluss der Luft, ohne Zersetzung zu erleiden, das wasserhaltige Salz wird zersetzt, wenn man es unter Zutritt der Luft erhitzt (Meitzendorf).

Mellanbarium: BaC_6N_4. Eine Auflösung von Mellankalium giebt mit Chlorbarium einen flockigen Niederschlag des Salzes. Es schiefst aus der siedend heifsen wässerigen Lösung in durchsichtigen Nadeln an, welche 6 Aeq. Wasser enthalten, von denen 5 Aeq. bei 130° C. weggehen (Liebig).

Schwefelsaurer Baryt. — Formel: BaO, SO_3. — Atomgewicht oder Aequivalent: 1455,3 oder 116,42. — In 100: Baryt 65,644, Schwefelsäure 34,356. — Der schwefelsaure Baryt findet sich in der Natur in beträchtlicher Menge als Schwerspath (*Spathum ponderosum*) in geschobenen vierseitigen Tafeln von 4,1 bis 4,7 specif. Gewichte. Der Schwerspath bildet oft Gänge, welche einige Fufs breit und mehrere Stunden lang sind, und wird bergmännisch gefördert, um ihn fein gemahlen als Zusatz zum Bleiweifs zu verwenden. Er dient zur Darstellung der meisten Bariumverbindungen. Aus den Auflösungen von Baryt und Barytsalzen fällt Schwefelsäure schwefelsauren Baryt. Wird die Fällung kalt vorgenommen, so ist der Niederschlag, besonders wenn die Flüssigkeiten neutral sind, so feinpulverig, dass er sehr leicht durch das Filter geht; erwärmt man aber die zu fällende Flüssigkeit und säuert man dieselbe an, so entsteht ein krystallinischer Niederschlag, welcher sich leicht absetzt und nicht mit durch das Filter geht. Man fälle daher stets heifs. Der niederfallende schwefelsaure Baryt reifst häufig kleine Mengen der Salze nieder, welche sich in der Flüssigkeit befinden und er kann davon nicht oder nur schwierig durch Aussüfsen befreit werden (Mitscherlich).

Der schwefelsaure Baryt ist in Wasser so gut wie unlöslich,

auch nicht löslich in verdünnten Säuren. Kochende Schwefelsäure löst ihn, beim Erkalten scheidet sich ein saures Salz: $BaO, SO_3 + HO, SO_3$, in Krystallen aus, und beim Stehen der Mutterlauge an der Luft bilden sich Krystalle von $BaO, SO_3 + HO, SO_3 + 2aq$. Beide werden durch Wasser zersetzt (Berzelius). Durch Schmelzen mit kohlensaurem Kali wird der schwefelsaure Baryt zerlegt, es entstehen kohlensaurer Baryt und schwefelsaures Kali (siehe kohlensauren Baryt). Mit Kohle oder organischen Substanzen geglüht, entsteht daraus Schwefelbarium (siehe dies).

Unterschwefelsaurer Baryt: BaO, S_2O_5 krystallisirt beim Erkalten der heifs gesättigten Auflösung mit 2 Aeq. Wasser, beim Verdunsten der Lösung mit 4 Aeq. Wasser (Heeren) und wird zur Darstellung der übrigen Unterschwefelsäure-Salze benutzt. Seine Darstellung siehe bei der Unterschwefelsäure II. 1. 312. Beim Erhitzen giebt er schweflige Säure aus, es bleibt schwefelsaurer Baryt.

Schwefligsaurer Baryt: BaO, SO_2. — Man erhält das Salz als Niederschlag durch wechselseitige Zersetzung der Lösungen von schwefligsaurem Natron und salpetersaurem oder besser essigsaurem Baryt. In erwärmter, wässeriger, schwefliger Säure aufgelöst schiefst es nach einiger Zeit in sechsseitigen Prismen an.

Unterschwefligsaurer Baryt: BaO, S_2O_2. — Das Salz wird durch wechselseitige Zersetzung der Auflösungen von unterschwefligsaurem Natron und essigsaurem Baryt als Niederschlag erhalten (II. 1. 320). Zur vollständigen Ausscheidung setzt man Weingeist hinzu, mit welchem man das Salz auch aussüfst. Es enthält 1 Aeq. Krystallwasser, das hartnäckig zurückgehalten wird; wasserfrei in einer Retorte bis zum Glühen erhitzt, giebt es Schwefel aus und hinterlässt ein Gemenge von Schwefelbarium, schwefelsaurem und schwefligsaurem Baryt. [$6BaO, S_2O_2$ geben BaS und 2 (BaO, SO_2) oder 3 (BaO, SO_2) und 6 S (Rammelsberg).]

Trithionsaurer Baryt: BaO, S_3O_5. Beim Sättigen der Säure mit Baryt fällt dies Salz nieder. Es ist in vielem Wasser und leicht in Salpetersäure löslich.

Tetrathionsaurer Baryt. Krystallisirt: $BaO, S_4O_5 + 2aq$. Die Darstellung dieses Salzes ist II. 1. 320 bei der Tetrathionsäure angegeben worden. Es dient zur Bereitung anderer tetrathionsaurer Salze. Beim Erhitzen giebt es Wasser, schweflige Säure und Schwefel mit Hinterlassung von schwefelsaurem Baryt.

Selensaurer Baryt: BaO, SeO_3 ist fast so unlöslich wie schwefelsaurer Baryt. Er kann durch Schwefelsäure nicht zer-

legt werden, verwandelt sich aber beim Kochen mit Salzsäure in selenigsauren Baryt, welcher durch Schwefelsäure zersetzbar ist. Mit Salmiak erhitzt erhält man ein Sublimat von Selen, und von Wasserstoffgas wird er bei einer Temperatur, wo der schwefelsaure Baryt unverändert bleibt, zu Selenbarium reducirt (Berzelius).

Selenigsaurer Baryt. Das neutrale Salz: BaO, SeO_2 scheidet sich beim Vermischen der Auflösungen von Chlorbarium und neutralem selenigsaurem Kali als weifser Niederschlag aus, der sich in Säuren löst. Durch Auflösen von kohlensaurem Baryt in seleniger Säure und Verdunsten kann man ein zweifach saures Salz als körnige Krystallmasse erhalten, die in Wasser schwierig löslich ist (Berzelius).

Kohlensaurer Baryt. — Formel: BaO, CO_2; Atomgewicht oder Aequivalent: 1230,3 oder 98,42. — In 100: Baryt 77,65, Kohlensäure 22,35. — Der natürliche krystallisirte kohlensaure Baryt wird Witherit genannt, er findet sich vorzüglich in England und hat ein specif. Gewicht von 4,33.

Sehr rein erhält man den kohlensauren Baryt durch Fällen einer Auflösung von Chlorbarium mit einer Auflösung von kohlensaurem Ammoniak, der man etwas Ammoniakflüssigkeit zugesetzt hat, und durch sorgfältiges Auswaschen des entstandenen Niederschlages. Für analytische Zwecke ist der kohlensaure Baryt nur auf diese Weise zu bereiten, da bei der Fällung durch kohlensaures Kali oder Natron immer etwas von dem Alkali dem Niederschlage anhängt.

Unrein, nur zur Darstellung anderer Salze geeignet, kann man ihn auf folgende Weise bereiten. Man kocht das rohe Schwefelbarium (siehe dies) mit Wasser, filtrirt und versetzt die abgelaufene heifse Lösung des Schwefelbariums mit einer Auflösung von kohlensaurem Kali, Natron oder Ammoniak, so lange dadurch noch ein Niederschlag hervorgebracht wird. Der Niederschlag ist kohlensaurer Baryt, in der Flüssigkeit bleibt das Alkalimetallsulphuret. — Oder man glüht gleiche Theile schwefelsauren Baryt und gereinigte Pottasche sehr heftig, kocht die Masse einmal mit Wasser auf und colirt oder filtrirt kochend heiis ab. Es bleibt kohlensaurer Baryt, gemengt mit mehr oder weniger Schwerspath, auf dem Colatorium oder Filter. In der Glühhitze zerlegt nämlich das kohlensaure Kali den schwefelsauren Baryt, es entstehen kohlensaurer Baryt und schwefelsaures Kali; beim Behandeln der Masse mit kochendem Wasser wird letzteres ausgezogen; bleibt

aber die Auflösung des schwefelsauren Kalis mit dem kohlensauren Baryt in Berührung, so entsteht wieder schwefelsaurer Baryt und kohlensaures Kali.

Der kohlensaure Baryt ist in Wasser sehr schwer löslich, er bedarf 2300 Thle. kochendes und 4300 Thle. kaltes Wasser zur Auflösung. Kohlensäure enthaltendes Wasser löst ihn reichlicher, in Folge der Bildung von auflöslichem zweifach kohlensauren Baryt. Er schmilzt in der Weifsglühhitze, entlässt dabei nach Abich die Kohlensäure, leichter wenn er mit Kohle gemengt ist. Er wirkt giftig; der Witherit wird in England als Rattengift benutzt.

Reiner kohlensaurer Baryt muss sich in verdünnter Salzsäure vollständig auflösen. Die Auflösung ist wie die des Chlorbariums zu prüfen.

Man benutzt den kohlensauren Baryt bei der Analyse alkalihaltiger, in Säuren unlöslicher Silicate. Das geschlämmte Mineral wird mit dem 5 bis 6fachen Gewichte kohlensauren Baryts gemengt, im Platintiegel im Sefström'schen Gebläseofen weifs geglüht, wodurch die Kieselsäure von den Basen des Minerals abgeschieden wird und an den Baryt geht. Die geglühte Masse löst sich in Salzsäure vollständig auf. In neuerer Zeit ist der kohlensaure Baryt für diese Anwendung von der Fluorwasserstoffsäure vielfach verdrängt worden.

Salpetersaurer Baryt. — Formel: BaO, NO_5. Atomgewicht oder Aequivalent 1631,1 oder 130,48. — In 100: Baryt 58,57, Salpetersäure 41,43. — Zur Darstellung dieses Salzes übergiefst man kohlensauren Baryt (der nicht völlig reine ist anwendbar) mit ohngefähr 4 — 5 Thln. Wasser, erhitzt zum Sieden und setzt Salpetersäure hinzu, so lange noch Aufbrausen stattfindet; zeigt sich dann geringe saure Reaction, so stumpft man diese durch Zusatz von etwas kohlensaurem Baryt ab, filtrirt heifs von dem Ungelösten, worauf beim Erkalten das Salpetersäure-Salz krystallisirt, das durch Abwaschen und Umkrystallisiren leicht gereinigt werden kann. — Oder man verfährt wie bei der Darstellung des Chlorbariums aus Schwefelbarium (Seite 230), nur mit dem Unterschiede, dass man anstatt Salzsäure verdünnte Salpetersäure nimmt. Ohngeachtet hiebei immer etwas salpetersaures Ammoniak, durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff und Salpetersäure auf einander, gebildet werden soll, erscheint diese Methode doch als die bequemste und vortheilhafteste. — Duflos vermischt eine Auflösung von 4 Thln. Chlorbarium in 8 Thln. heifsem

Wasser mit einer Auflösung von 3 Thln. Chilisalpeter in 3 Thln. heifsem Wasser, lässt das Gemisch unter fortwährendem langsamen Umrühren erkalten, wo sich salpetersaurer Baryt ausscheidet und Kochsalz gelöst bleibt, wäscht den erstern mit Wasser ab und reinigt ihn durch Umkrystallisiren.

Der salpetersaure Baryt krystallisirt in luftbeständigen wasserfreien Octaëdern. Er ist ein etwas schwerlösliches Salz, indem er 12 Thle. Wasser von 15° C. und 3 bis 4 Thle. siedend heifses Wasser zur Auflösung bedarf. Weit weniger auflöslich ist er in Wasser, welches Salzsäure oder Salpetersäure enthält, man kann ihn aus der wässerigen Auflösung durch diese Säuren ausfällen. In Weingeist ist er nicht auflöslich. Die Prüfung ist im Allgemeinen wie die des Chlorbariums (Seite 231), nur ist noch auf Chlor Rücksicht zu nehmen.

Man benutzt das Salz zur Darstellung der reinen Baryterde (Seite 224); auch als Reagens anstatt des Chlorbariums, wenn die Gegenwart eines Chlorids unstatthaft ist, und in der Feuerwerkerei zur Darstellung eines grün (indess sehr schwach grün) brennenden Feuersatzes. 58 Thle. salpetersaurer Baryt, 13 Thle. Schwefel, 6 Thle. chlorsaures Kali, 2 Thle. Kohle dürften eine passende Mischung dazu geben.

Salpetrigsaurer Baryt. Krystallisirt: $BaO, NO_3 + aq.$ — Ein Verfahren zur Darstellung des Salzes ist II. 1. 112 gegeben worden. Man erhält es auch durch vorsichtiges Glühen von salpetersaurem Baryt, wie das Kalisalz, Auflösen der Masse und Krystallisation. — Die Krystalle sind luftbeständig, gleichen dem salpetersauren Baryt, sind aber weit löslicher in Wasser.

Chlorsaurer Baryt: BaO, ClO_5. — Beim Einleiten von Chlorgas in Barytlösung entstehen chlorsaurer Baryt und Chlorbarium (II. 1. 461), aber da beide Salze in Wasser gleichlöslich und in Weingeist unlöslich sind, so lassen sie sich nicht durch Krystallisation oder durch Weingeist trennen. — Man erhält das Salz durch Auflösen von kohlensaurem Baryt in Chlorsäure und Abdampfen der Lauge zu Krystallisation. Die Chlorsäure kann für diesen Zweck, nach Böttger, vortheilhaft auf folgende Weise bereitet werden. Man stellt sich aus 7 Theilen krystallisirtem kohlensauren Natron eine Lösung von chlorsaurem Natron dar, wie es Seite 181 gelehrt wird, versetzt dieselbe mit einer höchstens auf + 56° C. erwärmten Auflösung von 6 Thln. Oxalsäure in 18 Thln. Wasser, führt tüchtig durch und lässt das oxalsaure Natron auskrystallisiren, indem man die Flüssigkeit zuletzt in eine

Kältemischung aus Glaubersalz und Salzsäure stellt. Die filtrirte Flüssigkeit ist die Chlorsäurelösung, sie wird mit frisch gefälltem kohlensauren Baryt neutralisirt u. s. w. Der sich hierbei ausscheidende oxalsaure Baryt giebt geglüht kohlensauren Baryt. — Duflos löst, zur Darstellung der Säure für unsern Zweck, 13½ Thle. chlorsaures Natron in der doppelten Menge Wasser, giebt dazu eine Auflösung von 19 Thln. Weinsäure in gleichviel Wasser, giefst das Ganze in ein Glas, worin sich das doppelte Volum alkoholisirten Weingeistes befindet, und filtrirt nach 24 Stunden von dem ausgeschiedenen sauren weinsauren Natron ab. Das Filtrat ist die Säurelösung, es wird mit kohlensaurem Baryt neutralisirt, abgedampft u. s. w. Der hiebei niederfallende weinsaure Baryt giebt beim Glühen kohlensauren Baryt. Das saure weinsaure Natron kann wiederum zur Darstellung von chlorsaurem Natron benutzt werden.

Wittstein empfiehlt: 3 Thle. krystallisirtes schwefelsaures Ammoniak und 3 Thle. chlorsaures Kali in einer Porzellanschale in 15 Thln. heifsem Wasser aufzulösen, die Lösung im Wasserbade unter beständigem Umrühren bis zur Consistenz eines dünnen Breies zu verdunsten, diesen einen Tag lang in gelinder Wärme mit 80procentigem Weingeist zu behandeln, welcher chlorsaures Ammoniak auflöst, schwefelsaures Kali ungelöst lässt, und die Lösung, nachdem der Weingeist abdestillirt worden, durch Aetzbaryt zu zersetzen u. s. w.

Der chlorsaure Baryt krystallisirt in vierseitigen Säulen mit bald schiefer, bald gerader Endfläche, welche 1 Aeq. Wasser enthalten (Berzelius). Er löst sich in 4 Thln. kaltem Wasser und ist unlöslich in Weingeist. Trocken mit brennbaren Körpern erhitzt verpufft er heftig mit grünlichem Lichte. Man benutzt ihn zur Darstellung grün brennender Feuerwerksätze.

Chlorigsaurer Baryt: BaO, ClO_3. Das Salz ist durch Einleiten von Chlorigsäuregas in Barytwasser und schnelles Abdampfen der Lösung darzustellen (II. 1, 472).

Unterchlorigsaurer Baryt: BaO, ClO. Das Salz ist in reinem Zustande unbekannt. Es entsteht neben Chlorbarium, wenn Chlorgas in Barytwasser geleitet wird (Seite 126).

Ueberchlorsaurer Baryt: BaO, CO_7. Durch Sättigen von Ueberchlorsäure mit Baryt oder kohlensaurem Baryt zu erhalten. Er krystallisirt in langen Säulen, ist zerfliefslich und auch leicht löslich in Weingeist.

Bromsaurer Baryt: BaO, BrO_5. — Beim Eintragen von

Jod in Barytwasser scheidet sich der entstandene bromsaure Baryt, weil er schwer löslich, aus, das Brombarium bleibt gelöst. — Nach Rammelsberg erhält man das Salz am besten, wenn man eine siedend heifs gesättigte Auflösung von 100 Theilen bromsaurem Kali mit einer ebenfalls siedend heifsen Auflösung von 160 Thln. trockenem essigsauren Baryt vermischt. Es scheidet sich beim Erkalten in rectangulären vierseitigen Säulen mit abgestumpften Kanten aus, die 1 Aeq. Wasser enthalten, das sie erst über 200° C. entlassen. Das Salz verpufft auf glühenden Kohlen mit grüner Farbe, löst sich in 130 Thln. kaltem, 24 Thln. siedend heifsem Wasser auf.

Jodsaurer Baryt: BaO, JO_5. — Das Salz kann wie der bromsaure Baryt erhalten werden. Eine eigenthümliche Methode der Darstellung ist II. 1. 540 bei der Jodsäure mitgetheilt worden, zu deren Bereitung es verwandt werden kann. Es ist ein weifses körniges Pulver, welches 1 Aeq. Wasser enthält, kann aber aus einer Auflösung in heifser verdünnter Salpetersäure in kleinen Krystallen erhalten werden. Es ist sowohl in kaltem, als auch kochendem Wasser sehr schwer löslich. Beim Glühen giebt es Joddampf, Sauerstoffgas und als Rückstand eine Verbindung von Baryt mit überjodsaurem Baryt: $5\ BaO, JO_7 = BaO, JO_7 + 4\ BaO$ (Rammelsberg).

Ueberjodsaurer Baryt. Die neutrale Verbindung ist unbekannt. Beim schwachen Glühen eines Gemenges von Jodbarium und Bariumsuperoxyd bildet sich, nach Rammelsberg, viel überjodsaurer Baryt. Ein basisches Salz: $5\ BaO, JO_7$ ist bei dem jodsauren Baryt erwähnt worden. Wenn man dies Salz in Salpetersäure auflöst und diese Lösung mit Ammoniak versetzt, so entsteht ein gelblicher Niederschlag, ein basisches Salz, der Formel $5\ BaO, 2\ JO_7 + 5$ aq. entsprechend (Rammelsberg). Dasselbe fällt auch nieder bei Vermischen der Auflösungen von salpetersaurem Baryt und überjodsaurem Natron, wobei die darüber stehende Flüssigkeit natürlich stark sauer wird (Benckieser).

Cyanursaurer Baryt. Nach dem Eintropfen von Barytwasser in eine siedendheifse Auflösung der Säure, so dass diese im Ueberschusse bleibt, scheiden sich allmälig kleine glänzende Prismen aus, deren Zusammensetzung nach Liebig der Formel: $BaO\ 2\ HO, C_6N_3O_3 + 2$ aq. entspricht. Sie verlieren bei 250° C. 2 Aeq. Wasser. — Giefst man umgekehrt die heifse Auflösung der Säure in überschüssiges Barytwasser, so entsteht ein pulveriger aus mikroskopischen Krystallen gebildeter Niederschlag von

2 BaOHO, $C_6N_3O_3$ + 2 aq. Dasselbe Salz erhält man durch Vermischen einer siedendheifsen Auflösung der Säure mit Chlorbarium und Zusatz von Ammoniak. Es fängt bei 200° C. an, das Krystallwasser zu verlieren, giebt in höherer Temperatur Ammoniak, dann Cyansäure und hinterlässt geschmolzenen cyansauren Baryt.

Cyansaurer Baryt: BaO, CyO. Wird am besten durch Erhitzen von cyanursaurem Baryt erhalten (siehe diesen). Beim Einleiten von Cyangas in Barytwasser entstehen Cyanbarium und cyansaurer Baryt, von denen das erstere durch Kohlensäuregas zersetzt werden kann. Durch Vermischen concentrirter Auflösungen von cyansaurem Kali und essigsaurem Baryt und Zusatz von Alkohol kann man das Salz ebenfalls darstellen. Es krystallisirt in kleinen Prismen, seine Auflösung wird beim Abdampfen zersetzt in kohlensauren Baryt und Ammoniak (Liebig und Wöhler).

Phosphorsaurer Baryt. Beim Vermischen einer Auflösung von Chlorbarium mit einer Auflösung des gewönlichen phosphorsauren Natrons erhält man das diesem entsprechende sogenannte neutrale Salz: 2 BaOHO, $_cPO_5$ als schuppig krystallinischen Niederschlag. Es ist in Wasser sehr wenig auflöslich, löslich aber auf Zusatz von stärkeren Säuren und von Salmiak. Schwefelsäure scheidet daraus den Baryt ab. — Wird eine Auflösung dieses Salzes in salzsäurehaltigem Wasser mit der zur Fällung eben ausreichenden Menge Ammoniakflüssigkeit versetzt, so entsteht ein Niederschlag, der auf 5 Aeq. Baryt 2 Aeq. Phosphorsäure enthält (Berzelius), der also wahrscheinlich der Formel: 2 BaOHO, $_cPO_5$ + 3 BaO, $_cPO_5$ entspricht. Fügt man Ammoniak im Ueberschuss hinzu, so ändert sich derselbe, jedoch nie vollständig, in das gewöhnliche sogenannte basische Salz: 3 BaO, $_cPO_5$ um, welches man auch direct durch Fällen einer Auflösung von Chlorbarium mit basisch phosphorsaurem Natron erhält. — Aus einer Auflösung des neutralen phosphorsauren Baryts in gewöhnlicher Phosphorsäure schiefsen beim Verdampfen Krystalle des sogenannten sauren Salzes: 2 HOBaO, $_cPO_5$ an, welche sauer reagiren und durch viel Wasser in Phosphorsäurehydrat und neutrales Salz zerlegt werden. Vermischt man die erwähnte Auflösung des neutralen Salzes in Phosphorsäure mit Weingeist, so entsteht ein voluminöser Niederschlag, welcher ein anderes saures Salz ist, nämlich abgesehen von dem basischen Wasser der Formel 3 BaO, 2 $_cPO_5$ entspricht (Berzelius), also wahrscheinlich 2 BaOHO, $_cPO_5$ + 2 HOBaO, $_cPO_5$ ist.

Paraphosphorsaurer Baryt: $2\,BaO, {}_bPO_5$, fällt beim Vermischen der Lösungen von Chlorbarium und paraphosphorsaurem Natron als amorpher Niederschlag nieder. Er löst sich, nach Wackenroder, nicht in salmiakhaltigem Wasser. Metaphosphorsaurer Baryt: $BaO, {}_aPO_5$ wird auf gleiche Weise mit metaphosphorsaurem Natron als gallertartiger Niederschlag erhalten, der zu einer durchscheinenden spröden Masse eintrocknet. Er löst sich ebenfalls nicht in salmiakhaltigem Wasser und verwandelt sich bei anhaltendem Kochen mit Wasser in gewöhnlichen auflöslichen sauren phosphorsauren Baryt um.

Phosphorigsaurer Baryt. Aus einer mit phosphorigsaurem Ammoniak vermischten Auflösung von Chlorbarium scheidet sich nach einigen Tagen eine krystallinische Kruste des sogenannten neutralen Salzes ab (Berzelius). Wird die phosphorige Säure für eine dreibasische Säure genommen (II. 1. 364), so ist die Formel für das Salz $2\,BaOHO, PO_3 + aq$. Löst man das Salz in phosphoriger Säure und lässt man die Auflösung bei gelinder Wärme verdampfen, so entsteht eine syrupartige Masse, welche im Vacuo über Schwefelsäure körnige Krystalle eines sauren Salzes giebt, welche der Formel: $2(2\,HOBaO, PO_3) + aq$. entsprechen (H. Rose).

Unterphosphorigsaurer Baryt. Die Darstellung dieses Salzes ist II. 1. 359 bei der unterphosphorigen Säure besprochen worden. Beim Erkalten der heifs bereiteten Auflösung oder wenn man die Auflösung des Salzes bis zur anfangenden Trübung mit Weingeist vermischt, scheiden sich biegsame glänzende Säulen oder Nadeln aus, welche auf 1 Aeq. Base und 1 Aeq. Säure 3 Aeq. Wasser enthalten, welche also, in der Voraussetzung dass die unterphosphorige Säure eine dreibasische Säure ist, der Formel: $2\,HOBaO, PO + aq$. entsprechen (H. Rose, Wurtz). Sie entlassen bei 100° das eine Aequivalent Wasser, so dass $2\,HOBaO, PO$ zurückbleibt, ein Salz, welches auch, aus einer Auflösung des vorigen Salzes in unterphosphoriger Säure, in quadratischen Tafeln anschiefst (Wurtz). Die Lösung des Salzes mit Kalihydrat erhitzt giebt Wasserstoffgas und lässt phosphorigsauren Baryt fallen (II. 1. 364).

Borsaurer Baryt. Durch Vermischen einer Auflösung von Chlorbarium mit der Auflösung der verschiedenen Alkalisalze der Borsäure entstehen correspondirende Barytsalze als Niederschläge, die sich in vielem Wasser, leichter in salmiakhaltigem Wasser auflösen.

Kieselsaurer Baryt fällt beim Vermischen einer Barytlösung mit kieselsaurem Alkali nieder.

Strontium.

Zeichen: Sr. — Atomgewicht oder Aequivalent 546 oder 43,68; — 548 nach Pelouze.

Das Strontium wird wie das Barium dargestellt, dem es sehr gleicht. Es ist ein weifses Metall und besitzt ein gröfseres specif. Gewicht als concentrirte Schwefelsäure. Der Name ist von der Strontianerde, seinem Oxyde, abgeleitet, und diese ist nach dem Minerale Strontianit benannt, welches man zuerst bei Strontion, einem Bergdorfe in Argyleshire in England, gefunden hat.

Verbindungen des Strontiums.

Die Strontiumverbindungen haben im Allgemeinen die gröfste Aehnlichkeit mit den Bariumverbindungen, sie sind mit diesen isomorph, und die Darstellungsart ist so ganz dieselbe, dass fast Alles, was in dieser Beziehung für eine Bariumverbindung gesagt worden ist, auch für die entsprechende Strontiumverbindung gilt. Die Verbindungen der beiden Metalle begleiten einander fast immer, so wie das Kali ein Begleiter des Natrons, das Mangan ein Begleiter des Eisens, das Nickel ein Begleiter des Kobalts, das Arsen ein Begleiter des Antimons ist.

Strontian (Strontianerde, Strontiumoxyd). — Formel: SrO. Atomgewicht oder Aequivalent: 646 oder 51,68. In 100: Strontium 84,52, Sauerstoff 15,48. — Strontianhydrat: Formel: SrO, HO. — Atomgewicht oder Aequivalent: 758,5 oder 60,68. — In 100: Strontian 85,17, Wasser 14,83. — Der natürliche kohlensaure Strontian (Strontianit) wurde zuerst vom kohlensauren Baryt (Witherit) im Jahre 1790 durch Crawford unterschieden, welcher in dem ersteren eine neue Erde vermuthete. Hope bestätigte dies im Jahre 1793 und fast zu derselben Zeit that dies auch Klaproth. Wie der Baryt findet sich der Strontian in der Natur vorzüglich mit Schwefelsäure und Kohlensäure verbunden, indess nicht so häufig.

Die reine Strontianerde wird wie die Baryterde dargestellt, der sie im Aeufsern gleicht. Sie hat ein geringeres specif. Ge-

wicht als diese Erde, schmeckt weniger kaustisch und wirkt nicht giftig. Auch das Hydrat stellt man wie das Barythydrat aus dem Schwefelstrontium dar. Es krystallisirt aus einer kochend gesättigten Auflösung mit 8 At. Wasser (BaO, HO + 8 aq.), die es aber bei gelindem Erhitzen verliert, wo dann das reine Hydrat (BaO, HO) zurückbleibt, welches in sehr hoher Temperatur schmilzt, ohne das Wasser abzugeben. In kochendem Wasser ist das Hydrat ziemlich leicht auflöslich, in kaltem Wasser weit weniger auflöslich.

Die Strontiansalze werden wie die entsprechenden Barytsalze dargestellt. Schwefelsäure und die auflöslichen Schwefelsäure-Salze fällen die Auflösungen derselben. Wenn die Auflösungen nicht concentrirt sind, entsteht der Niederschlag erst nach einigen Augenblicken (Unterschied von Barytsalz). Die Fällung ist nicht so vollständig als die der Barztsalze, da der schwefelsaure Strontian nicht so unlöslich ist wie der schwefelsaure Baryt. Wenn man daher die Auflösung eines Strontiansalzes mit einer Auflösung von schwefelsaurem Natron fällt und die Flüssigkeit vom Niederschlage abfiltrirt, so enthält dieselbe so viel schwefelsauren Strontian aufgelöst zurück, dass kohlensaures Natron noch einen weifsen Niederschlag von kohlensaurem Strontian darin hervorbringt (Turner). Die Auflösung des aus Strontiansalzen gefällten schwefelsauren Strontians erzeugt, wenn sie in beträchtlicher Menge zu einer Barytsalzlösuug gesetzt wird, eine Trübung von schwefelsaurem Baryt (Erkennung des Baryts). Die meisten Strontiansalze ertheilen der Löthrohrflamme eine rothe Färbung; ihre Auflösungen werden nicht durch Kieselflusssäure, chromsaures Kali und unterschwefligsaures Natron gefällt. Chlorstrontium ist in Alkohol leicht löslich. (Unterscheidung und Trennung des Baryts vom Strontian.) Gypslösung fällt die Strontiansalze (Unterscheidung vom Kalk).

Strontiumsuperoxyd: SrO_2 wurde durch Fällen einer Barytsalzlösung mit Wasserstoffsuperoxyd von Thénard als Hydrat in glänzenden Blättchen erhalten.

Schwefelstrontium. Für dasselbe gilt im Allgemeinen Alles, was Seite 227 u. f. über Schwefelbarium mitgetheilt worden ist. Das rohe, durch heftiges Glühen von schwefelsaurem Strontian mit Kohle erhaltene Präparat giebt ebenfalls den Ausgangspunkt für die meisten übrigen Strontiumverbindungen ab. Es scheint, nach H. Rose, beim Behandeln mit Wasser vollständig in

Hydrat und Sulphhydrat zu zerfallen, indem eine kochend bereitete Auflösung selbst nach der Concentration nur Krystalle des wasserhaltigen Hydrats gab.

Chlorstrontium: SrCl wird wie das Chlorbarium (Seite 230) dargestellt. Aus der verdampften Auflösung schiefsen dünne Säulen (Nadeln) an, welche 6 Aeq. Wasser enthalten: SrCl + 6 aq.; diese Krystalle bedürfen nur $^3/_4$ ihres Gewichts kaltes Wasser zur Auflösung und lösen sich in jeder Menge kochenden Wassers auf; an der Luft zerfliefsen sie. Auch von Alkohol und Weingeist werden sie aufgenommen und diese Lösung brennt mit ausgezeichnet schön rother Flamme. Chlorbarium ist in Alkohol fast ganz unlöslich, und es können daher Baryt- und Strontian-Verbindungen, nachdem man Chloride aus denselben dargestellt hat, durch Alkohol getrennt werden. Das wasserfreie Chlorstrontium, welches man durch Erhitzen der Krystalle erhält, absorbirt 4 Aeq. Ammoniak, indem es sich dabei in ein leichtes weifses Pulver verwandelt.

Das Chlorstrontium ist eine von denjenigen Verbindungen, deren Eigenschaften sehr von den Eigenschaften der entsprechenden Bariumverbindung abweicht.

Bromstrontium: SrBr. — Wie die Bariumverbindung zu erhalten. Krystallisirt aus der Auflösung mit 6 Aeq. Wasser, wie das Chlorstrontium, in langen Nadeln, welche in Wasser leicht löslich sind, auch von Alkohol gelöst werden. Beim Erhitzen hinterlassen sie das wasserfreie Bromür.

Jodstrontium: SrJ. — Wie die Bariumverbindung zu erhalten. Leicht löslich in Wasser, bei Luftausschluss ohne Zersetzung schmelzbar; an der Luft geglüht, entweicht Jod und Strontianerde bleibt zurück.

Fluorstrontium: SrFl. — Wie die Bariumverbindung zu erhalten. Weifses. in Wasser sehr wenig lösliches Pulver.

Kieselfluorstrontium: 3 SrFl, 2 $SiFl_3$. — Dies Salz unterscheidet sich durch seine Leichtlöslichkeit sehr von dem entsprechenden Bariumsalze. Man erhält es durch Auflösen von kohlensaurem Strontian in Kieselflusssäure und Abdampfen der Auflösung in kurzen vierseitigen Prismen mit zweiflächiger Zuspitzung, welche Krystallwasser enthalten, das sie beim gelinden Erhitzen verlieren (Berzelius).

Rhodanstrontium: SrRn. — Wie die Bariumverbindung

darzustellen. In Wasser und Alkohol leicht lösliches, zerfliefsliches Salz, schwierig in Krystallen oder warzenförmigen Massen zu erhalten, welche der Formel SrRn + 3 aq. entsprechen (v. Meitzendorff).

Mellanstrontium: SrC_6N_4. — Wie das Bariumsalz zu erhalten. Es ist etwas löslicher als dies, so dass eine siedend gesättigte Auflösung beim Erkalten zu einem Brei von feinen Nadeln gesteht (Liebig).

Schwefelsaurer Strontian. Formel: SrO, SO_3; Atomgewicht oder Aequivalent 1146 oder 91,68. — In 100: Strontian 56,37, Schwefelsäure 43,63, findet sich in der Natur krystallisirt, theils späthig, theils faserig, und heist Cölestin (von der bläulichen Färbung der faserigen Varietät). Das specif. Gewicht ist 3,89. Der faserige Cölestin von Dornburg bei Jena wird vorzüglich zur Darstellung der Strontianpräparate benutzt, indem man ihn durch Glühen mit Kohle zuerst in Schwefelstrontium umwandelt. Der durch Fällen eines auflöslichen Strontiansalzes mit Schwefelsäure erhaltene Niederschlag von schwefelsaurem Strontian löst sich, jedoch nur sehr wenig, in Wasser auf. Er bedarf bei 14° C. 6900 Thle., bei 100° C. 9600 Thle. Wasser. Die Auflösung dient als Reagens auf Baryt. In schwefelsäurehaltigem Wasser ist er noch weniger auflöslich, nämlich erst in 11800 Thln. (Fresenius). Von kochsalzhaltigem Wasser wird er langsam, aber vollständig aufgenommen (Unterschied von schwefelsaurem Baryt, Wackenroder).

Schwefligsaurer Strontian: SrO, SO_2. — Wird durch wechselseitige Zersetzung als pulveriger Niederschlag erhalten, der sich in wässeriger schwefliger Säure löst. Diese Lösung giebt das Salz in krystallinischen Körnern. An der Luft verwandelt es sich langsam in schwefelsauren Strontian (Muspratt).

Unterschwefligsaurer Strontian: SrO, S_2O_2. Wie das Barytsalz zu erhalten. Weingeist fällt es aus der Auflösung in seidenglänzenden Nadeln; beim Abdampfen giebt die Auflösung so grofse Krystalle, dass das Aggregat derselben als einzelner Krystall fast den ganzen Raum der Lauge einnimmt. Sie sind nach der Formel: SrO, S_2O_2 + 5 aq. zusammengesetzt und lösen sich leicht in Wasser (Gay-Lussac, Herschel, Rammelsberg).

Unterschwefelsaurer Strontian: SrO, S_2O_5. — Wie das Barytsalz darzustellen. Aus der Lösung schiefsen sechsgliedrige luftbeständige Krystalle an, welche 4 Aeq. Wasser enthalten und sich in Wasser leicht lösen (Heeren).

Kohlensaurer Strontian. — Formel: SrO, CO_2. — Atomgewicht oder Aequivalent 921 oder 73,68. — In 100: Strontian 70,14, Kohlensäure 29,86. — Der natürliche kohlensaure Strontian, welcher gewöhnlich faserig ist und Strontianit genannt wird, ist bisweilen durchscheinend und farblos, gewöhnlich aber gelblich oder grünlich gefärbt. Das specif. Gewicht ist 3,4 bis 3,7. — Die Darstellung des kohlensauren Strontians ist ganz wie die des kohlensauren Baryts (Seite 235). In Wasser ist er sehr wenig auflöslich ($^1/_{18000}$), reichlicher in kohlensäurehaltigem Wasser; man findet ihn in einigen Mineralwässern. Von Wasser, welches Ammoniak und kohlensaures Ammoniak enthält, wird nur $^1/_{56500}$ aufgenommen (Fresenius). Bei heftigem Glühen entlässt er die Kohlensäure.

Selenigsaurer Strontian. Das neutrale Salz: SrO, SeO_2 ist ein unlösliches weifses Pulver. Das zweifach saure Salz setzt sich beim Verdampfen seiner Auflösung als emailweifse Masse ab, welche selbst von kochendem Wasser nur schwierig gelöst wird (Berzelius).

Salpetersaurer Strontian. — Wasserfrei; Formel: SrO, NO_5. — Atomgewicht oder Aequivalent 1321,8 oder 105,74. — In 100: Strontian 48,8, Salpetersäure 51,2. — Der salpetersaure Strontian wird wie der salpetersaure Baryt dargestellt. — Er krystallisirt wasserfrei aus einer heifsen Auflösung in Octaëdern, kann aber bei niederer Temperatur aus einer verdünnteren Lösung in Krystallen von einer andern Form (2 und 1gliedrig) mit 5 Aeq. (29,8%) Wasser erhalten werden. Das wasserfreie Salz löst sich in 5 Thln. kalten Wasser und $^1/_2$ Thl. kochenden Wasser auf. Man benutzt es zur Darstellung einer Mischung, welche mit intensiv rother Flamme abbrennt (Rothfeuer); 40 Thle. wasserfreier salpetersaurer Strontian, 13 Thle. gewaschene Schwefelblumen, 5 Thle. chlorsaures Kali und 4 Thle. Schwefelantimon; oder 40 Thle. salpetersaurer Strontian, 13 Thle. gewaschene Schwefelblumen, 6 Thle. chlorsaures Kali und 2 Thle. Kohle können dazu genommen werden. Ueber die nöthige Vorsicht bei der Darstellung dieser Mischung siehe chlorsaures Kali Seite 135.

Salpetrigsaurer Strontian. Luftbeständige Krystalle (Mitscherlich).

Chlorsaurer Strontian: SrO, ClO_5. — Wie das Barytsalz darzustellen. Schiefst aus einer sehr concentrirten Auflösung, nach Wächter, in grofsen pyramidalen Krystallen an, welche wasserfrei sind. Das Salz wird an der Luft feucht, löst sich leicht in Wasser, nicht in Alkohol.

Ueberchlorsaurer Strontian: SrO, ClO_7. — Die concentrirte Auflösung giebt beim Erkalten eine Krystallmasse, welche schnell an der Luft zerfliefst. Die Lösung des Salzes in Alkohol brennt mit Purpurflamme.

Chlorigsaurer Strontian: SrO, ClO_3. Bildet zerfliefsliche Krystalle.

Bromsaurer Strontian: SrO, BrO_5. — Durch Auflösen von kohlensaurem Strontian in der Säure und Abdampfen erhält man gerade rhombische Prismen, welche der Formel $SrO, BrO_5 + aq.$ entsprechen. Sie verlieren das Wasser bei 120° C. und lösen sich leicht, selbst in kaltem Wasser (Rammelsberg).

Jodsaurer Strontian: SrO, JO_5. — Das Salz ist so schwer löslich, dass es niederfällt, wenn man Jod in Strontianwasser einträgt oder wenn man die Auflösungen von Chlorbarium und jodsaurem Natron vermischt. Aus heifsen Flüssigkeiten scheidet es sich als Pulver mit 1 Aeq. Wasser ab, aus kalten Auflösungen in Flocken, die sich in Krystalle verwandeln, welche 6 Aeq. Wasser enthalten (Rammelsberg).

Phosphorsaurer Strontian. In Betreff desselben kann ganz auf das Barytsalz verwiesen werden.

Phosphorigsaurer Strontian: SrO, PO_3. Wenig gekannt. Soll aus der Auflösung krystallisirt erhalten werden und beim Behandeln mit Wasser in ein unlösliches und lösliches Salz zerfallen.

Unterphosphorigsaurer Strontian: SrO, PO. Wie das Barytsalz zu erhalten. Nach H. Rose diesem sehr ähnlich; sehr leicht in Wasser löslich, schwierig krystallisirend.

Borsaurer Strontian entspricht vollkommen dem Barytsalze, dasselbe gilt vom kieselsauren Strontian.

Calcium.

Zeichen: Ca. — Atomgewicht oder Aequivalent: 250 oder 20, Erdmann und Marchand und Dumas (251,651, Berzel.).

Das Calcium ist ein silberweifses Metall, dem Barium und Strontium ähnlich und wird wie diese Metalle dargestellt. Das Calcium gehört zu den in der Natur am häufigsten und in gröfster Verbreitung vorkommenden Metallen. Sein Oxyd, der Kalk, findet sich im Mineralreiche, gebunden an Kohlensäure (siehe kohlensauren Kalk), an Schwefelsäure (Gyps) und in vielen Sili-

caten. Es geht in reichlicher Menge in die Pflanzen und in den thierischen Organismus über; die Eierschalen, die Schalen der Schalthiere bestehen hauptsächlich aus kohlensaurem Kalk und die Knochen enthalten über 60 Proc. kohlensauren und phosphorsauren Kalk. Das im Innern der Erde mit kohlensaurem und schwefelsaurem Kalk zusammentreffende kohlensäurehaltige Wasser nimmt von diesen Salzen auf und wird dadurch hart (II. 1. 61).

Verbindungen des Calciums.

Kalk (Calciumoxyd, Kalkerde, gebrannter Kalk (*Calcaria pura, s. usta*). — Formel: CaO. — Atomgewicht oder Aequivalent 350 oder 28. — In 100: Calcium 71,47, Sauerstoff 28,53. — Das Oxyd des Calciums kommt in der Natur nie frei vor, sondern stets an Säuren gebunden (siehe oben). Der kohlensaure Kalk, welcher sich in der Natur sehr häufig und von sehr verschiedener Reinheit findet (Marmor, Kalkspath, Kalkstein u. s. w., siehe kohlensauren Kalk), entlässt beim Rothglühen die Kohlensäure und es bleibt die Kalkerde, der Kalk, zurück. Das Glühen des kohlensauren Kalkes (man benutzt am häufigsten Kalkstein) wird in den Kalköfen ausgeführt, und heifst das Brennen des Kalkes, daher nennt man den kohlensäurefreien Kalk auch gebrannten Kalk. Black zeigte 1756 zuerst, worin der Unterschied zwischen dem gebrannten Kalke und ungebranntem Kalke liege.

Der gebrannte Kalk bleibt als eine poröse Masse zurück, welche sich leicht von der Asche reinigen lässt und die hart genug ist, um transportirt werden zu können, ohne zu zerbröckeln. Derselbe besitzt, obgleich anscheinend leicht, ein specif. Gewicht von 2,3 bis 3,08, nach Roget und Dumas. Der aus Kalksteinen erhaltene gebrannte Kalk enthält neben der Kalkerde immer etwas Thon, ist aber für sehr viele Anwendungen rein genug. Um reinen Kalk zu erhalten, muss man krystallisirten kohlensauren Kalk, z. B. Kalkspath oder weifsen Marmor, entweder im Kalkofen oder frei zwischen Kohlen gelegt, brennen. Das Entweichen der Kohlensäure aus dem kohlensauren Kalke wird durch die Gegenwart von Wasserdampf und von Gasen, in denen die Kohlensäure diffundiren kann, sehr befördert. In einem bedeckten Tiegel kann man kohlensauren Kalk schmelzen, ohne dass er die Kohlensäure verliert, wenn man die Temperatur rasch steigert.

Wird gebrannter Kalk mit Wasser besprengt oder in Wasser getaucht und schnell wieder herausgezogen, so zieht sich dies anfangs in die poröse Masse hinein und dann erfolgt die chemische Vereinigung des Wassers mit dem Kalke, der Kalk zerfällt zu Pulver; er wird zu Kalkhydrat. Diese Umwandlung des Kalkes in Hydrat wird das Löschen des Kalkes genannt und das pulverige Hydrat selbst heifst gelöschter Kalk. Wenn Kalkstein, welcher Thon enthält, beim Brennen einer zu hohen Temperatur ausgesetzt wurde, so findet in Folge der Bildung von kieselsaurem Kalk ein Zusammensintern statt und der Kalk löscht sich dann nicht mit Wasser, er ist, wie man sagt, todt gebrannt. Reine Kalkerde ist unschmelzbar. Bei dem Löschen des Kalkes wird so viel Wärme frei, dass Schiefspulver dadurch entzündet und Holz verkohlt werden kann. In der Rothglühhitze entlässt das Hydrat das Wasser und es bleibt reine Kalkerde zurück. Wegen der grofsen Begierde, mit welcher der gebrannte Kalk das Wasser aufnimmt, benutzt man ihn, um gewissen Flüssigkeiten, z. B. dem Weingeiste, das Wasser, welches sie enthalten, zu entziehen. In einem, für diesen Zweck passenden Zustande der Vertheilung erhält man den Kalk durch Glühen von 2 Thln. Hydrat mit 3 Thln. pulverisirtem Kalke.

Das Kalkhydrat enthält 1 Aeq. Wasser, welches in der Rothglühhitze entweicht. Soll Kalkhydrat nicht trocken, sondern mit Wasser gemengt angewandt werden, so wird der gebrannte Kalk, um ihn zu löschen, mit so viel Wasser übergossen, dass dasselbe mehrere Zoll darüber steht. Unter heftigem Kochen entsteht auf diese Weise ein weifser Schmant, Kalkbrei, in welchem sich das Hydrat im Zustande der feinsten Zertheilung befindet, während das trockene Hydrat gewöhnlich körnig ist. Mit Wasser zu einer milchichten Flüssigkeit angerührt, giebt der Kalkbrei die Kalkmilch.

Der Kalk ist im Wasser wenig auflöslich; man erhält die Auflösung, welche Kalkwasser genannt wird und welche officinell ist (*Aq. calcis s. calcariae*), durch Filtriren der Kalkmilch. Der geräumige Trichter (von Glas oder Porzellan) mit dem genässten Filter wird auf die Oeffnung einer Flasche gestellt, und diese, nachdem sie mit dem Kalkwasser angefüllt ist, sogleich verstöpselt. Nach Dalton enthält Kalkwasser, bei + 15°, bei 54° und bei 100° C. dargestellt, einen Gran Kalk in resp. 778, 972 und 1270 Gran Wasser, daher lässt Wasser kalt mit Kalk gesättigt beim Erhitzen Kalkhydrat fallen. Durch Verdampfen der Kalklösung im

Vacuo erhielt Gay-Lussac ein Hydrat in kleinen durchsichtigen hexaëdrischen Krystallen. Das Kalkwasser hat einen schrumpfenden alkalischen Geschmack, reagirt stark alkalisch und wirkt in einem gewissen Grade ätzend. Es fällt Kohlensäure, Kieselsäure, Borsäure und Phosphorsäure aus den Auflösungen ihrer Alkalisalze, indem unlösliche Kalksalze entstehen. Bleioxyd wird davon aufgelöst. Es absorbirt die Kohlensäure der Luft mit so grofser Begierde, dass es sich, der Luft ausgesetzt, sogleich mit einem Häutchen von kohlensaurem Kalke überzieht. Kalkhydrat zeigt dieselbe Eigenschaft, es absorbirt $\frac{1}{2}$ Aeq. Kohlensäure, nimmt aber, wenn es auch 2 bis 3 Wochen der Luft ausgesetzt wird, nicht ganz so viel als $\frac{3}{4}$ Aeq. Kohlensäure auf. Fuchs giebt an, dass das Hydrat an der Luft nur $\frac{1}{2}$ Aeq. Kohlensäure absorbire, indem eine bestimmte Verbindung des Hydrats mit kohlensaurem Kalke sich bilde. Im wasserfreien Zustande verbindet sich der Kalk nicht mit Kohlensäure.

Mit den Säuren bildet der Kalk die Kalksalze, die sich den Baryt- und Strontiansalzen anschliefsen. In den Auflösungen derselben erzeugt Schwefelsäure einen weifsen voluminösen Niederschlag von schwefelsaurem Kalk. Da aber der schwefelsaure Kalk etwas auflöslich in Wasser ist, so entsteht dieser Niederschlag nicht in sehr verdünnten Auflösungen dieser Salze, auch nicht im Kalkwasser; hierdurch unterscheidet sich der Kalk von Strontian und Baryt; der entstandene Niederschlag löst sich auch auf Zusatz von Salpetersäure auf. Aus neutralen Auflösungen wird der Kalk vollständig durch oxalsaures Ammoniak gefällt, da der oxalsaure Kalk in diesen ganz unlöslich ist. Zur quantitativen Bestimmung des Kalkes wird derselbe daher fast immer als oxalsaurer Kalk niedergeschlagen. Der Niederschlag wird dann in einem Platintiegel zum Rothglühen erhitzt, indem man gleichzeitig in dem Tiegel ein Stück kohlensaures Ammoniak verdampfen lässt, um zu verhindern, dass der entstandene kohlensaure Kalk seine Kohlensäure verliert. Aus dem erhaltenen kohlensauren Kalk wird die Menge des Kalkes berechnet.

Der Kalk erleidet eine sehr ausgedehnte Anwendung. Er dient zur Darstellung von Kali- und Natron-Lauge, von Chlorkalk, von Ammoniakflüssigkeit, zum Läutern des Runkelrübensaftes, zum Raffiniren des Zuckers, wird beim Bleichen, Gerben, Färben benutzt und giebt, mit Sand gemengt, den Mörtel.

Man unterscheidet Luftmörtel und Wassermörtel oder hydraulischen Mörtel. Der Luftmörtel kann nicht zu Bauten

benutzt werden, welche unter Wasser zu stehen kommen, indem Wasser aus ihm den Kalk auszieht, der hydraulische Mörtel erhärtet unter Wasser. Zur Darstellung von Luftmörtel wird Kalk, welcher nur wenig Thon enthält, zu Kalkbrei gelöscht und mit grobkörnigem Sand gemengt. Die Menge des zuzusetzenden Sandes ist verschieden. War der Kalk durch Brennen von Kalksteinen erhalten, welche keine, oder doch nur wenig, kohlensaure Talkerde enthielten, so erhält man durch das Löschen einen sehr zähen Kalkbrei, welcher viel Sand erfordert (fetter Kalk); kam aber in den Kalksteinen viel kohlensaure Talkerde vor, enthält also der daraus gebrannte Kalk viel Talkerde, so erhält man beim Löschen einen kurzen Brei, welcher einen geringen Zusatz von Sand verträgt (magerer Kalk). Die Talkerde löscht sich nämlich nicht mit Wasser und wirkt schon selbst wie ein Zusatz von Sand. Auf 1 Cubikfufs Kalk werden, je nachdem derselbe fetter oder magerer ist, $2\frac{1}{2}$ bis $\frac{1}{2}$ Cubikfufs Sand genommen.

Beim Bauen wird ein Stein auf eine Schicht des Mörtels gelegt. Der Stein drückt durch sein Gewicht den Teig zusammen und saugt allmälig die Feuchtigkeit desselben ein, welche dann vorzüglich durch den porösen Stein hindurch verdunstet. Beim Eintrocknen bindet der Mörtel die Steine, zwischen welche er gebracht wird, und seine eigenen Theilchen hängen so fest zusammen, dass sie eine feste Masse binden, und zwar allein oder doch vorzüglich durch die Adhäsionsanziehung und nicht durch die chemische Verbindung des Kalkes mit dem Sande, denn man kann anstatt Kiessand auch grobgepulverten Kalkstein anwenden. Die Steine werden also ohngefähr so vereinigt, wie zwei Stücke Holz durch Leim vereinigt werden. Der Sand ist nützlich, weil er die Zusammenziehung des Mörtels beim Trocknen unbedeutend macht und weil er in Folge der Gröfse und Gestalt seiner Körner den trockenen Mörtel weniger kurz und zerreiblich macht. Im Verlaufe der Zeit zieht der Mörtel Kohlensäure an, und es entsteht wahrscheinlich eine Verbindung von Kalkhydrat mit kohlensaurem Kalk, denn selbst in dem ältesten Mörtel ist die Umwandlung des Kalkhydrats in kohlensauren Kalk nie vollständig erfolgt. Bei Anwendung von Kiessand, und dieser wird wohl fast immer zum Mörtel genommen, entsteht in dem Mörtel auch kieselsaurer Kalk, und zwar um so mehr, je älter der Mörtel wird (Petzholdt). Mörtel aus alten Gebäuden ist daher eine steinharte Masse aus kieselsaurem Kalk und einer Verbindung von kohlensaurem Kalk mit Kalkhydrat.

Einige Kalksteine, welche ohngefähr 20 Procent Thon (kieselsaure Thonerde) enthalten, liefern einen Kalk, welcher die schätzbare Eigenschaft besitzt, im pulverisirten Zustande, mit Wasser angerührt, eine Masse zu geben, die in wenigen Minuten erstarrt und dann unter Wasser erhärtet. Ein solcher Kalk wird hydraulischer Kalk genannt. Ein sehr berühmter hydraulischer Kalk wird aus den Concretionen erhalten, welche man in Mergellagern und als isolirte Blöcke im Bette der Themse findet. Diese Concretionen bestehen aus einem sehr innigen Gemenge von kohlensaurem Kalk und Thon, sind also thonhaltige Kalksteine. Werden dieselben gebrannt, pulverisirt, gesiebt und mit Wasser zu einem Teige angerührt, so erstarrt dieser fast eben so schnell als gebrannter Gyps; die Festigkeit vermehrt sich, je länger derselbe unter Wasser sich befindet, und sie wird zuletzt so grofs, wie die des Kalksteins. Man setzt dem hydraulischen Kalke Sand zu, wenn man ihn zum gewöhnlichen Mörtel oder zum Ueberziehen (Berappen) von Gebäuden benutzen will, um Stein damit nachzuahmen. Wegen der sehr grofsen Vertheilung der Kieselerde und der Thonerde in diesem Mörtel kann die chemische Verbindung derselben mit dem Kalke viel leichter erfolgen, als bei dem gewöhnlichen Mörtel. Das anfängliche Erstarren des Mörtels scheint nur von der Bindung des Wassers und der Entstehung eines festen Hydrats herzurühren, wie es beim Gypse der Fall ist. In einigen Gegenden wird hydraulischer Mörtel künstlich auf die Weise bereitet, dass man Kalk und Thon mischt, und das Gemisch brennt, oder häufiger: dass man zu Kalkhydrat gewisse fein pulverisirte Zusätze giebt, welche man Cement nennt. Die als Cement brauchbaren Substanzen enthalten vorzugsweise kieselsaure Thonerde: Trass, Basalttuff, ja Ziegelmehl und gebrannter Thon sind anwendbar. Eines der ausgezeichnetsten dieser Cemente ist die Puzzuolane, eine Substanz vulcanischen Ursprungs, welche vorzüglich aus Bimstein besteht und welche bei Puzzuoli in der Nähe von Neapel gegraben wird. Der Mörtel, welcher mit Hülfe dieser Puzzuolane dargestellt wird, heifst römisches Cement; man braucht indess diesen Namen oder den Namen Cement jetzt im Allgemeinen für sehr hydraulischen Kalk.

Die folgenden Analysen beweisen, dass die Beschaffenheit des aus den verschiedenen Kalksteinen durch Brennen dargestellten Kalks, wie schon erwähnt, von der Zusammensetzung derselben abhängt.

Kalkstein aus der Nähe von Paris, welcher einen sehr fetten Kalk liefert, enthielt nach Berthier:

Kohlensaure Kalkerde . .	97
Kohlensaure Kalkerde . .	2
Thon	1
	100

Kalkstein aus der Umgegend von Paris, welcher einen magern Kalk liefert, enthielt nach Berthier:

Kohlensaure Kalkerde .	75,5
Kohlensaure Talkerde . .	23,0
Thon	1,5
	100,0

Kalkstein, welcher den englischen Cement liefert, enthielt nach Berthier:

Kohlensaure Kalkerde .	65,8
Thon	24,6
Kohlensaures Eisenoxydul mit etwas Manganoxydul und Talkerde	8,2
Wasser	1,4
	100,0

Englischer Cement nach J. Otto:

In Salzsäure unlöslich:	
Thon (kieselsaure Thonerde)	37,5
In Salzsäure auflöslich:	
Eisenoxyd	6,7
Thonerde	6,5
Manganoxyd	1,8
Kalkerde	34,0
Talkerde	4,0
Kohlensäure und Wasser	9,5
	100,0

Calciumsuperoxyd wird nach Thénard als Hydrat erhalten, wenn man Kalkwasser tropfenweise zu einer Auflösung von Wasserstoffsuperoxyd giebt, und hat nach demselben die Formel: CaO_2.

Calciumsulphuret (Schwefelcalcium) — Formel: CaS — erhält man durch Glühen von schwefelsaurem Kalk in einem Strome von Wasserstoffgas oder durch Glühen von schwefelsau-

rem Kalk mit Kohle, wie das Schwefelbarium (siehe dies) (CaO, SO_3 und 4 H geben CaS und 4 HO oder CaO, SO_3 und 4 C geben CaS und 4 CO). Bei der Behandlung mit Wasser verhält sich das Calciumsulphuret nach H. Rose ganz wie das Bariumsulphuret (Seite 227); es löst sich nämlich das Calciumsulphhydrat und Kalkhydrat bleibt zurück (Seite 177). Verdampft man die Auflösung in einer Retorte, so entweicht viel Schwefelwasserstoff und es scheiden sich zuletzt aus der sehr concentrirten gelben Flüssigkeit goldgelbe spiefsige Krystalle ab, welche nach H. Rose's Analyse aus 1 Aeq. Calciumquinquiessulphuret, 5 Aeq. Kalk und 20 Aeq. Wasser bestehen (CaS_5 + 5 CaO + 20 aq.).

Glüht man gleiche Theile Kalkhydrat und Schwefel oder 2 Thle. kohlensauren Kalk und 1 Thl. Schwefel in einem bedeckten Tiegel, so erhält man die officinelle Kalkschwefelleber (*Calcaria sulphurata*, *Hepar sulphuris calcareum*) ein Gemenge von Calciumsulphuret und schwefelsaurem Kalk. Der Schwefel wirkt hierbei auf den Kalk gerade so wie auf das Kali bei der Darstellung der Kalischwefelleber (siehe Seite 50). Die Kalkschwefelleber ist grauweifs, gelblich oder röthlich und löst sich im Wasser nur sehr wenig auf. Die Lösung giebt auf Zusatz von Säuren Schwefelwasserstoffgas aus. Man benutzt die Kalkschwefelleber zur Darstellung der Hahnemann'schen Weinprobe (II. 1. 333.).

Kocht man Kalkhydrat mit Wasser und Schwefel, so erhält man eine Auflösung von Schwefelcalcium und unterschwefligsaurem Kalk in Folge desselben Processes, welcher beim Kochen von Kalilauge mit Schwefel vor sich geht (Seite 50). Wird das Kochen unterbrochen, ehe die Flüssigkeit ganz mit Schwefel gesättigt ist, so scheiden sich aus der abfiltrirten Flüssigkeit beim Erkalten gelbrothe Krystalle aus, welche Calciumbissulphuret verbunden mit 3 Aeq. Wasser sind: CaS_2 + 3 aq. (Herschel). Durch fortgesetztes Kochen entsteht Calciumpersulphuret (Calciumquinquiessulphuret, fünffach Schwefelcalcium: CaS_5), welches aufgelöst bleibt. Die Auflösung ist gelb gefärbt und giebt auf Zusatz von Säuren Schwefelwasssrstoffgas unter Abscheidung von Schwefel; sie dient zur Darstellung des *Sulphur praecipitatum* (II. 1. 254. 2. a.).

Das Calciumsulphhydrat (Schwefelwasserstoff-Schwefelcalcium), welches mit dem Ammonium- und Kalium-Sulphhydrat correspondirt (CaS, HS), ist durch seine Wirkungen auf Haare ausgezeichnet. Bestreicht man nämlich eine behaarte Fläche mit einem Breie, welcher diese Verbindung enthält, so lassen sich nach we-

nigen Minuten die Haare leicht und vollständig abschaben. Nach Böttger, welcher diese Beobachtung machte, bereitet man sich das Präparat von der hierzu geeignetsten Beschaffenheit auf folgende Weise. Man löscht Kalk durch Uebergiefsen mit Wasser zu einem zarten Kalkbrei (Seite 249), verdünnt denselben mit Wasser bis zur Consistenz eines dicken Rahmes und leitet in diesen unter fleifsigem Umrühren Schwefelwasserstoffgas so lange, bis die Masse eine blaugraue Farbe angenommen hat. Der starke Geruch nach Schwefelwasserstoffgas kann durch einige Tropfen eines ätherischen Oels versteckt werden. Man trägt die Masse ohngefähr in der Dicke einer Linie auf die behaarte Fläche auf und schabt sie nach 1 bis 2 Minuten mit einem stumpfen Messer mit den Haaren ab. Sie ist anwendbar zur Entfernung des Barthaares und zum Enthaaren der Felle behufs des Gerbens derselben; hinsichtlich der ersten Anwendung ist indess zu bemerken, dass sie, auf die zarte Haut oberhalb des Mundes aufgetragen, etwas ätzend wirkt.

Phosphorcalcium (Calciumphosphoret) gemengt mit phosphorsaurem Kalk, wird erhalten, wenn man Stücke von gebranntem Kalk, in einem kleinen Kolben mit langem Halse, über der Spirituslampe zum Rothglühen erhitzt und Stückchen Phosphor darauf wirft oder wenn man über Kalk, welcher in einer Glasröhre zum Glühen erhitzt ist, Phosphordämpfe leitet. Wie beim Glühen von Schwefel mit Kalk, Schwefelcalcium und schwefelsaurer Kalk entstehen, so bilden sich in unserem Falle Phosphorcalcium und phosphorsauer Kalk Paul Thénard hat die Zusammensetzung des auf letztgenannte Weise erhaltenen Products ermittelt; er fand darin auf 2 Aeq. paraphosphorsauren Kalk 5 Aeq. eines Calciumphosphorets, welches auf 2 Aeq. Calcium 1 Aeq. Phosphor enthielt, wonach sich der Process der Bildung durch folgende Gleichung veranschaulichen lässt. $14\ CaO$ und $7\ P = 2\ (2\ CaO, PO_5) + 5\ Ca_2P$. Von luftfreiem Wasser wird dies Gemenge auf die Weise zersetzt, dass sich das Calcium zu Kalkerde oxydirt, während der Phosphor mit dem Wasserstoff zu flüssigem Phosphorwasserstoff zusammentritt. Die Flüssigkeit wird alkalisch und enthält kaum eine Spur von unterphosphoriger Säure; aber bleibt sie sich überlassen, so zersetzt sich der flüssige Phosphorwasserstoff in festen und in gasförmigen entzündlichen Phosphorwasserstoff, allmälig fängt dann auch der feste Phosphorwasserstoff an, unter dem Einflusse der Kalkerde das Wasser zu zersetzen, es entwickelt sich Wasserstoffgas und es bildet sich unterphosphorigsaurer Kalk. Beim

Uebergiefsen mit starker Salzsäure wird das Phosphorcalcium zersetzt; das Chlor tritt an das Calcium, der Phosphor an den Wasserstoff, aber die Verbindung H_2P zersetzt sich augenblicklich in HP_2 und H_3P, so dass nicht einmal so viel von der flüssigen Verbindung übrig bleibt, um das H_3P selbstentzündlich zu machen. Mit schwacher Salzsäure erhält man dies aber selbstentzündlich (II. 1. 392). Kocht man Kalkhydrat und Phosphor mit Wasser, so entweicht Phosphorwasserstoffgas, und man erhält im Rückstande unterphosphorigsauren Kalk.

Chlorcalcium. — Formel: CaCl. — Atomgewicht oder Aequivalent: 6932 oder 55,46. — In 100: Calcium 36,1, Chlor 63,9. — Man erhält das Salz durch Neutralisation von Salzsäure mit kohlensaurem Kalk, Abdampfen u. s. w. — Als Nebenproduct wird es namentlich bei der Bereitung von Ammoniakflüssigkeit aus Salmiak und Kalk gewonnen. Den dabei in dem Kolben bleibenden Rückstand übergiefst man mit Wasser, colirt und neutralisirt die Flüssigkeit mit Salzsäure.

Die durch Verkochen erhaltene concentrirte Auflösung liefert beim Erkalten grofse Krystalle, reguläre oft gestreifte sechsseitige Säulen, welche 6 Aeq. Wasser enthalten. Verdampft man die Auflösung unter Umrühren zur Trockne, bei einer Temperatur, welche 150° C. nicht übersteigt, so bleibt ein krystallinisches Pulver zurück, welches 2 Aeq. Wasser enthält und welches, wenn es mit Schnee gemengt wird, eine sehr grofse Kälte erzeugt (Thl. I. S. 63). Durch stärkeres Erhitzen erhält man das Salz vollkommen wasserfrei; in der Rothglühhitze schmilzt es. Das geschmolzene Chlorür giefst man auf eine Platte aus und den erhaltenen durchscheinenden krystallinischen Kuchen hebt man, nachdem er in Stücke zerbrochen, in wohl zu verschliefsenden Gläsern auf, da er, wie auch das trockene Salz, mit der gröfsten Begierde Wasser aus der atmosphärischen Luft anzieht.

Man benutzt das Chlorcalcium sehr häufig, um Gase zu trocknen und Feuchtigkeit zu absorbiren. Das geschmolzene Salz reagirt nach dem Schmelzen immer alkalisch, wenn man nicht beim Schmelzen etwas Salmiak oder etwas Salzsäure zusetzt. Die alkalische Reaction rührt von etwas Kalk her, welcher durch Einwirkung von Wassergas auf die schmelzende Masse unter gleichzeitigem Entweichen von Salzsäure gebildet wird. Liebig zieht das getrocknete Salz zur Absorption des Wassers bei der Elementaranalyse organischer Körper dem geschmolzenen vor.

Das geschmolzene Salz löst sich in Wasser unter beträchtlicher Erhitzung auf. Zehn Theile wasserfreien Alkohols lösen in der Siedhitze 7 Thle desselben auf; die Auflösung giebt in niederer Temperatur Krystalle, welche ein Alkoholat sind, indem sie gegen 60 Procent Alkohol anstatt des Krystallwassers enthalten. Das wasserfreie Salz absorbirt 4 Aequivalente Ammoniakgas.

Kocht man eine Auflösung von Chlorcalcium mit Kalkhydrat, so löst sich dieses auf und es scheiden sich aus der heifs filtrirten Lösung lange flache und dünne Krystalle aus, welche 49 Procent Wasser enthalten, und für welche die empirische Formel $CaCl + 3\,CaO + 16\,HO$ passt. Sowohl Wasser als auch Weingeist zerlegen diese Verbindung, welches als ein basisches Chlorcalcium, ein Oxychlorid anzusehen ist.

Bromcalcium: CaBr. — Kann durch Neutralisation von Bromwasserstoffsäure mit Kalkerde oder kohlensaurem Kalk und durch Zersetzung einer Auflösung von Bromeisen durch Kalk erhalten werden. Beim Eindampfen der Auflösung bleibt eine weifse sehr zerfliefsliche und auch in Alkohol sehr lösliche Salzmasse, welche in hoher Temperatur, unter theilweiser Zersetzung, schmilzt. Krystalle werden aus der concentrirten Auflösung nur schwierig erhalten. Kocht man die Auflösung mit Kalkhydrat, so giebt die abfiltrirte Flüssigkeit feine Nadeln eines, dem basischen Chlorcalcium ähnlichen, basischen Bromcalciums. Das trockene Salz absorbirt 3 Aeq. Ammoniakgas.

Jodcalcium: CaJ. — Aus Jodwasserstoffsäure und Kalk oder kohlensaurem Kalk darzustellen. Die Lösung muss unter Ausschluss der Luft eingedampft werden, da sie durch die Kohlensäure der Luft zersetzt wird. Man kann aus der concentrirten Auflösung wasserhaltige Nadeln erhalten; beim Eindampfen zur Trockne bleibt eine weifse, zerfliefsliche, in Alkohol lösliche Salzmasse, die schmelzbar ist, aber beim Schmelzen unter Zutritt der Luft zersetzt wird, indem Jod entweicht und Kalk entsteht. — Wird eine concentrirte Auflösung des Salzes mit Jod digerirt und die schwarze Flüssigkeit im Vacuo über kohlensaurem Kali eingedampft, so schiefsen grofse schwarzgrüne metallglänzende Krystalle eines Superjodids an (Berzelius). Die Producte, welche beim Auflösen von Jod in Kalkmilch entstehen, sind nicht genau gekannt.

Fluorcalcium. — Formel: CaFl. — Atomgewicht oder Aequivalent: 483,8 oder 38,7. — In 100: Calcium 51,7, Fluor 48,3.

Das Mineral Flussspath, welches gewöhnlich in Würfeln oder Octaëdern krystallisirt vorkommt, ist Fluorcalcium. Es ist oft sehr schön, gewöhnlich grün oder purpurroth, gefärbt und wird zu Schmucksachen verarbeitet. Erwärmt man es gelind auf einer Metallplatte, so leuchtet (phosphorescirt) es im Dunkeln.

Das Fluorcalcium ist in Wasser unlöslich und man erhält es als körniges Pulver durch Neutralisiren von Fluorwasserstoffsäure mit frisch gefälltem kohlensauren Kalke. Vermischt man ein neutrales Kalksalz mit einem auflöslichen Fluoride, so scheidet sich das Fluorcalcium als gallertartige Masse aus. Sowohl das natürliche als auch das künstliche Fluorcalcium wird in niederer Temperatur nicht durch Schwefelsäure zerlegt, es bildet damit eine dicke klebrige Flüssigkeit; bei 40° C. aber beginnt die Zerlegung, es entsteht schwefelsaurer Kalk und Fluorwasserstoffsäure entweicht (siehe diese). Im Porzellanofenfeuer schmilzt das Fluorcalcium und erstarrt beim Erkalten zu einer Krystallmasse, mit den Blätterdurchgängen des Octaëders (Magnus). Es wird weder auf nassem noch trocknem Wege durch Kali- oder Natronhydrat zersetzt, wohl aber auf trocknem Wege durch kohlensaures Kali und Natron, besonders wenn es geschlämmt war (Berzelius). Mit Gyps schmilzt das Fluorcalcium sehr leicht zusammen, welche Eigenschaft als Erkennungsmittel beider Körper vor dem Löthrohr benutzt wird. 1 Thl. Flussspath und 1¾ Thle. Gyps geben im Platintiegel geschmolzen beim Erkalten eine emailartige Masse.

Borfluorcalcium: $CaFl, BFl_3$. — Wird kohlensaurer Kalk in Borfluorwasserstoffsäure gelöst, ohne jedoch die Säure zu neutralisiren, so scheidet sich beim Verdunsten der Auflösung zuerst die der Säure beigemengte Borsäure aus, alsdann das Borfluorcalcium als gelatinöser Niederschlag. In dieselbe gelatinöse Masse verwandelt sich künstliches Fluorcalcium beim Uebergiefsen mit concentrirter Fluorborsäure. Beim Trocknen bleibt ein weifses Pulver, welches Lackmus röthet und von Wasser zersetzt wird, indem sich ein saures Salz löst (Berzelius).

Kieselfluorcalcium: $3\,CaFl, 2\,SiFl_3$. — Durch Auflösen von kohlensaurem Kalk in Kieselfluorwasserstoffsäure und Abdampfen der Auflösung in gelinder Wärme oder durch Digestion eines Gemenges aus Flussspathpulver und Kieselsäure mit Chlorwasserstoffsäure zu erhalten. Das Salz löst sich auf bei Säureüberschuss und krystallisirt beim Verdampfen, in dem Maafse als dieser Ueberschuss entfernt wird, in sehr regelmäfsigen vierseitigen Prismen.

Von Wasser wird es wie das vorige Salz zersetzt; die saure Lösung giebt beim Verdampfen dasselbe Salz wieder. Von Salzsäure wird es unverändert aufgenommen, beim Verdampfen der Auflösung entweicht aber Kieselflusssäure; wird diese Auflösung mit Ammoniak vermischt, so entsteht ein Niederschlag von kieselsäurehaltigem Fluorcalcium (Berzelius).

Cyancalcium: CaCy. — Ist so gut wie nicht gekannt.

Rhodancalcium: CaRn. — Durch Auflösen von kohlensaurem Kalk in Rhodanwasserstoffsäure darzustellen. Krystallisirt langsam in nicht bestimmbaren Krystallen, welche 3 Aeq. Wasser enthalten. Zerfliefslich und in Alkohol leicht löslich (v. Meitzendorf).

Mellancalcium: CaC_6N_4. — Bei wechselseitiger Zersetzung von Mellankalium und Chlorcalcium scheidet es sich als dicker weifser Niederschlag ab, der in der Wärme noch löslicher ist als das Strontiumsalz und eben so leicht krystallisirt. Die Krystalle enthalten 4 Aeq. Wasser, wovon 3 Aeq. bei 120° C. entweichen (Liebig).

Kohlensaurer Kalk. — Formel: CaO, CO_2. — Atomgewicht oder Aequivalent: 625 und 50. — In 100: Kalk 56, Kohlensäure 44. — Der kohlensaure Kalk findet sich ungemein häufig in der Natur. Kalkspath, besonders der isländische Doppelspath und weifser Marmor, sind fast reiner, krystallisirter und krystallinischer, kohlensaurer Kalk. Der bunte Marmor enthält färbende Stoffe, besonders Eisenoxyde und kohlige Substanzen. Der Kalkspath findet sich vom ältesten Gebirge an durch alle Formationen hindurch bis zu den jüngsten Lagen der Erdrinde.

Der Marmor besteht aus einer Anhäufung kleiner Kalkspathkrystalle; er ist entweder geschmolzen gewesen, wie im Urgebirge, oder in Wasser aufgelöst, wie im Uebergangsgebirge (Mitscherlich). Aragonit ist kohlensaurer Kalk, welcher gewöhnlich etwas kohlensauren Strontian enthält. Kreide ist erdiger kohlensaurer Kalk, welcher ein wenig Thon und kohlensaures Eisenoxydul enthält; Kalkstein ist kohlensaurer Kalk, gemengt mit gröfseren oder geringeren Mengen Thon, auch kohlensaurer Talkerde. Wird die Menge des Thones beträchtlich, so entsteht der Mergel. Austerschalen, Muschelschalen, Eierschalen, Korallen bestehen ebenfalls gröfstentheils aus kohlensaurem Kalk, und die Knochen der Thiere höherer Thierklassen enthalten denselben neben phosphorsaurem Kalk. Der Kalkstein des Uebergangs- und

Flötzgebirges, sowie der tertiären Formation, besteht gröfstentheils aus Thierüberresten, welche durch kohlensaure Kalkerde, die in kohlensäurehaltigem Wasser aufgelöst war (siehe unten) und sich krystallinisch abgesondert hat, verbunden sind.

Der natürliche kohlensaure Kalk ist immer wasserfrei. Der krystallisirte ist dimorph, d. h. hat zwei mit einander nicht vereinbare Krystallformen, nämlich das Rhomboëder des Kalkspaths, (3 und 3gliedrig; 3 und 1axig,) welches in seinen zahlreichen Modificationen am häufigsten vorkommt, und die sechsseitige Säule des Aragonits (2 und 2gliedrig; 1 und 1axig), isomorph mit dem kohlensauren Strontian. Erhitzt man einen Aragonitkrystall, so bläht er sich auf und zerfällt zu einem Pulver, dessen Körner die Form des Kalkspathes haben. Das specif. Gewicht des kohlensauren Kalkes in diesen beiden Formen ist bemerkbar verschieden, indem das des Kalkspathes 2,719 und das des Aragonits 2,949 beträgt. Fällt man eine Auflösung von Chlorcalcium mit einem kohlensauren Alkali, so erhält man den kohlensauren Kalk als ein krystallinisches Pulver. Wurde die Fällung in der Kälte vorgenommen, so besitzen die Körner dieses Pulvers die Kalkspathform; wurde die Fällung aber heifs ausgeführt, so zeigen sie die Aragonitform

Der kohlensaure Kalk ist in Wasser nicht löslich, oder doch nur unbedeutend löslich, er löst sich aber in kohlensäurehaltigem Wasser, in Folge der Bildung von auflöslichem, zweifach kohlensaurem Kalke. In dieser Verbindung findet er sich in vielen Brunnenwässern und Quellwässern, und in einigen in solcher Menge, dass sie beim Verdunsten der Kohlensäure an der Luft, den kohlensauren Kalk in Krystallen oder als krystallinische Massen absetzen, durch welche sich in Höhlen Kalkspathkrystalle, Stalaktiten, Tropfsteine, bilden, und durch welche Gegenstände, über die das Wasser fliefst, incrustirt werden (Kalksinter, Sprudelsteine). Beim Erhitzen der Wässer, welche zweifach kohlensauren Kalk enthalten, scheidet sich, ebenfalls in Folge des Entweichens von 1 Aeq. Kohlensäure, kohlensaurer Kalk aus und bildet, namentlich in Dampfkesseln, den sogenannten Pfannenstein oder Kesselstein (harte Wässer; II. 1. 61). Das Ausreiben der Dampfkessel mit einer Mischung aus Talg und Graphit scheint das Festsetzen des Pfannensteins am besten zu verhindern. Auch Substanzen, welche das Wasser schleimig machen, z. B. gekochte und zerriebene Kartoffeln, hat man für diesen Zweck empfohlen. Ueber basisch kohlensauren Kalk siehe Seite 250.

In der Rothglühhitze entlässt der kohlensaure Kalk die Kohlensäure (vergleiche indess Seite 248) und Säuren machen dieselbe unter Aufbrausen daraus frei. Schreibt man mit Kreide auf eine erhitzte Eisenplatte, so leuchtet die Schrift einige Augenblicke sehr schön.

Der kohlensaure Kalk kann auch in Verbindung mit Wasser erhalten werden. Man erhitzt zusammen 1 Thl. Kalkhydrat, 3 Thle. Zucker und 6 Thle. Wasser, filtrirt die heifse Lösung und lässt sie in einem flachen Gefäfse abkühlen. Nach 24 Stunden erscheinen an der Oberfläche der Flüssigkeit Krystalle, und in 14 Tagen ist gewöhnlich der ganze Kalk in das Hydrat des kohlensauren Kalkes verwandelt, welches scharfe Rhomboëder bildet, die 5 Aeq. Wasser enthalten. Die Kohlensäure wird aus der Luft absorbirt. Kocht man die Krystalle mit wasserfreiem Alkohol, so erhält man ein anderes Hydrat mit 3 Aeq. Wasser (Pelouze). Beide Hydrate correspondiren ihrer Zusammensetzung nach mit zwei krystallinischen Hydraten der kohlensauren Magnesia.

Boussingault entdeckte bei Merida in Amerika ein Mineral, welches er als ein Doppelsalz von kohlensaurem Natron und kohlensaurem Kalk mit 5 Aeq. Wasser erkannte und welches er nach Gay-Lussac, Gay-Lussit nannte. Durch Erwärmen wird es wasserfrei und die beiden Salze lassen sich dann durch Wasser trennen. — Das Mineral Baryto-Calcit ist $BaO, CO_2 + CaO, CO_2$.

Die verschiedenen Arten des natürlich vorkommenden kohlensauren Kalkes erleiden die manchfaltigste Anwendung. Der weifse Marmor giebt das treffliche Material für die Bildhauer ab; der bunte Marmor dient zu architectonischen Verzierungen, Tischplatten etc.; der Kalkstein wird als Baustein und zur Darstellung des gebrannten Kalkes benutzt; eine feinkörnige Varietät liefert den sogenannten lithographischen Stein; die Kreide ist ein allgemein gebräuchliches Schreibmaterial und dient im geschlämmten Zustande als Malerfarbe, namentlich auch zum Versetzen anderer Farben, z. B. des Schweinfurter Grüns; in England benutzt man sie als Material zum Kalkbrennen und zur Fabrikation der künstlichen Soda. In der Feuerwerkerei kann die geschlämmte Kreide zur Darstellung eines rosenroth abbrennenden Satzes verwandt werden. 37½ Thl. Salpeter, 40 Thle. chlorsaures Kali, 22½ Thl. Schwefel, 8 Thle. Schiefspulvermehl, 23 Thle. geschlämmte Kreide geben eine passende Mischung hierzu. Die Färbung der Flamme derselben kann man durch einen Zusatz von Strontianmischung

(Seite 246) erhöhen. Austerschalen werden an den Küsten zur Darstellung eines fetten gebrannten Kalkes benutzt; auch in den Officinen wird gebrannter Kalk bisweilen aus Austerschalen bereitet. Die durch Abschaben und Abbürsten gereinigten Austerschalen geben, mit Wasser auf dem Reibsteine fein gerieben, die *Conchae praeparatae* der Officinen.

Schwefelsaurer Kalk. — Gyps. — Wasserfrei, Formel: CaO, SO_3. — Atomgewicht oder Aequivalent: 850 oder 68. — In 100: Kalk 41,18, Schwefelsäure 58,82. — Krystallisirt; Formel: $CaO, SO_3 + 2$ aq. — Atomgewicht oder Aequivalent: 1075,1 oder 86. — In 100: Kalk 32,56, Schwefelsäure 45,51, Wasser 20,93. — Der Gyps findet sich in der Natur in vollkommen ausgebildeten isolirten Krystallen (2 und 1gliedrig), als Gypsspath (Fraueneis, Marienglas), faserig (Fasergyps), körnig (Alabaster, Gypsstein). In allen diesen Zuständen enthält er 2 Aeq. Wasser. Das specif. Gewicht ist 2,332. Er findet sich indess auch ohne Wasser krystallisirt (2 und 2gliedrig; 1 und 1axig) und krystallinisch, als Anhydrit, wo er das specif. Gewicht 2,96 besitzt. Kleine prismatische Krystalle von Gyps, welche $\frac{1}{2}$ Aeq. Wasser enthielten, fand Johnston in einem Hochdruckdampfkessel aus gypshaltigem Wasser abgesetzt. Wird die Auflösung eines Kalksalzes mit Schwefelsäure vermischt, so scheidet sich der Gyps als ein krystallinischer voluminöser weifser Niederschlag aus, welcher ebenfalls 2 Aeq. Wasser enthält.

Der Gyps ist in Wasser sehr wenig auflöslich; nach Lassaigne bedarf 1 Thl. desselben bei jeder Temperatur 332 Thle. Wasser, um aufgelöst zu werden; nach Poggiale ist die Auflöslichkeit bei $+ 35^0$ C. am gröfsten 1 : 393, und sie nimmt ab, sowohl beim Sinken als Steigen der Temperatur, so dass sie bei 0^0 1 : 488, bei 100^0 1 : 460 ist. Wasser, welches Salzsäure oder Salpetersäure (auch Kohlensäure) enthält, löst mehr davon auf, in Folge theilweiser Zerlegung. Auch Kochsalz vermehrt aus demselben Grunde die Auflöslichkeit. In starkem Weingeist ist der Gyps nicht löslich, daher wird gypshaltiges Brunnenwasser auf Zusatz von Weingeist durch ausgeschiedenen Gyps getrübt. Schon bei mäfsigem Erwärmen (100 bis 120^0 C.) verliert der wasserhaltige Gyps das Wasser, es bleibt wasserfreies Salz zurück. Wird der entwässerte und pulverisirte Gyps mit etwas Wasser angerührt, so erstarrt der Brei, durch chemische Bindung von Wasser, unter Freiwerden von etwas Wärme, zu einer festen Masse (Gypsstuck, Stucco, Gypsguss). Wegen dieser Eigenschaft erleidet der Gyps sehr

ausgedehnte Anwendung zur Darstellung von Büsten und Abgüssen, von Formen für Porzellan u. s. w., von künstlichem Marmor (den man durch, in den Gypsbrei gerührte, Farbestoffe beliebige Farben ertheilt), von Gypsfufsböden, von Mörtel. Der hierzu erforderliche Gyps wird im Gypsofen mäfsig stark erhitzt (gebrannt) und dann gemahlen. Wird der gebrannte Gyps, in Stücken, in gesättigte Alaunlösung gelegt, dann nach vollständiger Durchdringung an der Luft getrocknet und hierauf nochmals schwach gebrannt, so giebt das Pulver des so alaunirten Gypses beim Anrühren mit Alaunauflösung einen Stuck, welcher die Härte des Marmors besitzt (Greenwood und Savage. — Elsner). Gewöhnliche Gypsabgüsse längere Zeit in concentrirte Alaunauflösung (1 : 13) gelegt, erhärten ebenfalls, so dass sie mittelst eines in Branntwein getauchten Läppchens abgewischt werden können, bekommen aber eine graulich weifse Farbe. Um diese zu beseitigen, grundirt man dieselbe mit einer weifsen Deckfarbe und giebt ihm dann einen Ueberzug von Dammarharz (Elsner). Auch als Lutum lässt sich der gebrannte Gyps mit Vortheil bisweilen benutzen. Der pulverisirte Gyps kann für diese Anwendung durch Erhitzen in einer Porzellanschale von dem Wasser befreit werden, man rührt ihn dann mit Wasser zu einem Brei an und streicht denselben auf die Fugen oder giefst ihn auf diese, indem man eine passende Hülse von Papier darum legt.

Wird der Gyps beim Entwässern zu stark erhitzt, so erfolgt ein Zusammensintern und er erstarrt dann mit Wasser nicht mehr. In der Rothglühhitze schmilzt er ohne Zersetzung, und nimmt beim Erstarren die krystallinische Gestalt des Anhydrits an. Mit Flussspath schmilzt der Gyps sehr leicht zusammen; mit Kohle geglüht, entsteht daraus Schwefelcalcium.

Aufser zu den genannten Zwecken benutzt man den Gyps vorzüglich bei der Fabrikation des Salmiaks (Seite 204) und als Düngungsmittel. Die Wirkung als letzteres beruht zum Theil darauf, dass er das Ammoniak bindet, welches bei der Verwesung der stickstoffhaltigen Substanzen des Bodens gebildet wird; er setzt sich nämlich mit dem kohlensauren Ammoniak zu kohlensaurem Kalk und schwefelsaurem Ammoniak um (Spatzier). Es kann nicht dringend genug empfohlen werden, den Dünger mit Gyps zu bestreuen oder zu vermischen und Gyps in die Ställe zu streuen. Der Alabaster dient zu Bildhauerarbeiten, eine Varietät des Fasergypses liefert die bekannten atlasglänzenden Gypsperlen.

Beim Digeriren von wasserfreiem schwefelsauren Kalke mit Schwefelsäurehydrat bei 80 bis 100° C. entsteht eine körnige Masse von zweifach schwefelsaurem Kalk: $CaO, SO_3 + HO, SO_3$ die schon durch die Feuchtigkeit der Luft zersetzt wird.

Das Mineral Glauberit ist $CaO, SO_3 + NaO, SO_3$.

Unterschwefelsaurer Kalk: CaO, S_2O_5. — Wie das Barytsalz darzustellen. Die Auflösung giebt beim Verdampfen luftbeständige Krystalle, welche 4 Aeq. Wasser enthalten, sich leicht in Wasser, nicht in Weingeist auflösen (Heeren).

Schwefligsaurer Kalk: CaO, SO_2, fällt beim Vermischen der Auflösungen von schwefelsaurem Natron und Chlorcalcium nieder. Er löst sich in wässeriger schwefliger Säure und schiefst aus dieser Auflösung in sechsseitigen Prismen an. Der Wassergehalt beträgt 2 Aeq. (Muspratt).

Unterschwefligsaurer Kalk: CaO, S_2O_2. — Zur Darstellung dieses Salzes giebt man zu einer, durch Kochen von Kalkmilch mit Schwefel erhaltenen Auflösung von Schwefelcalcium und unterschwefligsaurem Kalk schweflige Säure, bis dieselbe neutral und farblos geworden ist, und verdampft das Filtrat unterhalb 60° C. Es schiefst in grofsen sechsseitigen Säulen an, welche 6 Aeq. Wasser enthalten und sich in Wasser sehr leicht auflösen. Erhitzt man die Auflösung des Salzes über 60° C., so zerfällt es in Schwefel und schwefligsauren Kalk.

Trithionsaurer Kalk: CaO, S_3O_5. — Eine Auflösung von unterschwefelsaurem Kalk löst bei mehrtägiger Digestion Schwefel auf, indem sich Trithionsäure-Salz bildet. Durch Verdunsten der Auflösung in gelinder Wärme erhielt Baumann eine weifse krystallinische, an der Luft feucht werdende Masse (vergl. Seite 103).

Selenigsaurer Kalk. Beim Auflösen von kohlensaurem Kalk in wässeriger seleniger Säure fällt das neutrale Salz CaO, SeO_2 als krystallinisches Pulver nieder, dem gefällten kohlensauren Kalk ähnlich. Es schmilzt beim Glühen und greift das Glas so an, dass es endlich durchbohrt wird. Löst man das neutrale Salz in wässeriger seleniger Säure, so giebt die Lösung beim Verdampfen prismatische Krystalle von zweifach saurem Salze: $CaO, 2\,SeO_2$ (Berzelius).

Selensaurer Kalk gleicht vollkommen dem Gypse hinsichtlich der Form, Löslichkeit und des Wassergehaltes.

Salpetersaurer Kalk, Kalksalpeters, Mauersalpeter: CaO, NO_5. — Das Salz findet sich im kalkhaltigen Boden, da wo die Umstände der Bildung der Salpetersäure günstig sind, und ge-

langt von da häufig in das Brunnenwasser. Die durch Neutralisiren von Salpetersäure mit kohlensaurem Kalk erhaltene Auflösung des Salzes hinterlässt beim Eindampfen eine weifse Salzmasse, welche sich sehr leicht in Wasser, auch in Weingeist löst. Durch Verdampfen im Vacuo über Schwefelsäure kann man Krystalle erzielen, deren Wassergehalt nach Millon und Hess 4 Aeq., nach Graham 6 Aeq. beträgt. Kocht man die Lösung des Salzes mit Kalkhydrat, so entsteht ein unlösliches basisches Salz.

Salpetrigsaurer Kalk ist ein zerfliefsliches Salz.

Chlorsaurer Kalk: CaO, ClO_5. — Durch Auflösen von kohlensaurem Kalk in Chlorsäure (Seite 237) oder durch wechselseitige Zersetzung heifser Auflösungen von chlorsaurem Kali und Kieselfluorcalcium zu erhalten. Beim Eindampfen der Auflösung zur Syrupsconsistenz schiefsen schiefe rhombische Säulen an, die an der Luft sehr schnell zerfliefsen, sich in Alkohol lösen und dessen Flamme roth färben. Sie enthalten 2 Aeq. Wasser, welche sie beim Erhitzen verlieren. In höherer Temperatur giebt das Salz Sauerstoff und etwas Chlor und hinterlässt alkalisches Chlorcalcium. Eine gekochte Lösung von Chlorkalk enthält chlorsauren Kalk neben Chlorcalcium (siehe Chlorkalk).

Ueberchlorsaurer Kalk ist sehr zerfliefslich, auch in Alkohol auflöslich. Chlorigsaurer Kalk ist nicht untersucht.

Chlorkalk (Bleichkalk, *Chlorure de chaux, Chloride of lime, Bleaching powder*). Dieses Fabricat ist gleich interessant wegen der werthvollen Benutzung in den Gewerben und den Erörterungen über seine Constitution, zu denen es Veranlassung gegeben hat. Die letzteren sind ausführlich bei dem analogen Chlorkali mitgetheilt worden und es kann deshalb gänzlich auf S. 122 u. f. verwiesen werden. Der Chlorkalk ist im Wesentlichen ein Gemenge aus unterchlorigsaurem Kalk und Chlorcalcium und wird dargestellt, indem man bei niederer Temperatur zu pulverigem Kalkhydrat Chlorgas treten lässt, so lange noch Absorption stattfindet 2 (CaO, HO) und 2 Cl geben CaO, ClO und CaCl + 2 aq. Da das Bleichvermögen der unterchlorigen Säure das Doppelte des Bleichvermögens ihres Chlorgehaltes ist, weil sowohl das Chlor als der Sauerstoff bleichend (oxydirend) wirken (II, 1. 460), so kann in einem Gemenge aus gleichen Aequivalenten unterchlorigsaurem Kalk und Chlorcalcium die ganze Menge des Chlors als bleichend gedacht werden und es geht also bei der Verwendung

des Chlors zur Darstellung von Chlorkalk (der Theorie nach) nichts von dem Bleichvermögen des Chlors verloren. In der That giebt auch ein Gemenge aus gleichen Aequivalenten unterchlorigsaurem Kalk und Chlorcalcium bei der Behandlung mit Säuren sowohl das Chlor des erstern als das des letztern im freien Zustande, weil die Unterchlorigsäure und Chlorwasserstoffsäure sich im Momente des Freiwerdens zu Wasser und Chlor umsetzen. ClO und HCl geben HO und 2 Cl.

Das reine Kalkhydrat CaO, HO müsste zur Umwandlung in ein Gemenge aus gleichen Aequivalenten unterchlorigsaurem Kalk und Chlorkalium, das ist, wie man sagen kann, in theoretischen Chlorkalk, fast das gleiche Gewicht Chlorgas absorbiren, nämlich so viel, dass das Bleichvermögen von 100 Thln. des entstandenen Products gleich wäre dem Bleichvermögen von 48 Thln. Chlor. Aber die Absorptionsfähigkeit des Hydrats scheint in hohem Grade von einem gewissen Feuchtigkeitszustande abhängig zu sein. Bei 100° C. getrocknetes Kalkhydrat absorbirt, nach Graham, wenig oder gar kein Chlor, aber neben Schwefelsäure, ohne Anwendung von Wärme getrocknet, befindet es sich im günstigsten Zustande für die Darstellung von Chlorkalk. Es resultirt dann ein Product, welches 41 Thle. Chlor in 100 Thln. enthält, von dem indess doch nur etwa 39 Thle. für den Bleichprocess benutzbar sind, da 2 Thle. zur Bildung von chlorsaurem Kalk und überschüssigem Chlorcalcium weggenommen werden. Ein schwaches Anfeuchten des Kalkhydrats mehrt nicht die Absorptionsfähigkeit für Chlor und macht das Product weniger beständig. Die angeführte Menge von Chlor scheint, nach Graham, das Maximum zu sein, welches von trocknem Kalkhydrat aufgenommen werden kann, aber man darf nicht daran denken, diese Menge in dem käuflichen, fabrikmäfsig dargestellten Chlorkalk anzutreffen, weil der dazu angewandte Kalk nicht vollkommen rein ist, das Hydrat etwas mehr als 1 Aeq. Wasser enthält, die Sättigung mit Chlor, bei der Bereitung, nie vollständig erfolgt und die erwähnte Bildung von chlorsaurem Kalk und Chlorcalcium in ausgedehnterem Maafse stattfindet. Die Bildung dieser letzteren erfolgt um so mehr, je höher die Temperatur bei der Absorption steigt und es gilt daher als Hauptregel, dass dieselbe möglichst niedrig erhalten werde, was man erreicht, wenn man in kalter Jahreszeit arbeitet und das Chlor nur sehr allmälig zu dem Kalkhydrat treten lässt. Der frisch bereitete in den Handel kommende Chlorkalk enhält ohngefähr höchstens 30 Procent bleichendes Chlor, und

der Ueberschuss an Kalk, welcher sich darin findet, scheint zu seiner Beständigkeit sehr beizutragen.

Bei der fabrikmäfsigen Bereitung des Chlorkalkes wird frisch gebrannter, möglichs reiner, das ist thonfreier und eisenfreier Kalk, wie ihn Marmor, Urkalk, Kreide und manche Kalksteine liefern, mit Wasser zu einem staubigen Hydrat gelöscht und dies entweder in kleinen gemauerten Kammern, auf Flächen (z. B. Weidenhürden) dünn ausgebreitet oder in steinzeugenen Töpfen, welche etwa 10 Pfund davon fassen können und welche zu 20 bis 30 neben einander in einem mit kaltem Wasser gefüllten Behälter stehen, der Einwirkung von Chlorgas ausgesetzt. In jedem der Töpfe befindet sich ein umgekehrter Trichter mit wellenförmig ausgebuchtetem Rande; um diesen Trichter schüttet man das Kalkhydrat locker ein, bedeckt die Töpfe mit einem Deckel, in dessen Mitte ein Loch für das Rohr des Trichters befindlich ist, und setzt dies dann mit dem, der Reihe der Töpfe entlang gehenden, Hauptgasleitungsrohre in Verbindung, welches das Chlorgas aus dem Entwickelungsgefäfse zuführt. (Chemisches Wörterbuch von Liebig, Wöhler, Poggendorf. Artikel: Bleichkalk.)

Guter Chlorkalk muss ein weifses etwas backendes Pulver darstellen, das sich mit Wasser leicht zu einem zarten Brei verreiben lässt und sich in einer gröfsern Menge von Wasser ohne sehr bedeutenden Rückstand zu hinterlassen, auflöst. Dieser Rückstand, überschüssiges Kalkhydrat, muss von Salzsäure fast vollständig aufgenommen werden. Bleibt hierbei viel ungelöst, so war der angewandte Kalk sehr thonig und dann ist die Farbe des Präparats mehr oder weniger grau. Der Gehalt an bleichendem, wirksamen Chlor ist wie unter Chlorimetrie gelehrt werden wird, zu ermitteln. Er muss in gut verschlossenen Gefäfsen aufbewahrt werden, da er an der Luft Feuchtigkeit anzieht und durch die Kohlensäure allmälig zersetzt wird; er verliert aber auch bei der sorgfältigsten Auflösung nach und nach sein Bleichvermögen, wahrscheinlich in Folge der Umsetzung des unterchlorigsauren Kalkes in chlorsauren Kalk und Chlorcalcium.

Chlorkalk erhält man in Auflösung, wenn man einen Strom Chlor durch in Wasser suspendirtes Kalkhydrat (Kalkmilch) leitet. Der Kalk absorbirt in diesem Falle ein ganzes Aequivalent Chlor und löst sich ganz auf. Zehn Theile Wasser lösen die Bleichverbindung aus einem Theile Chlorkalk auf und lassen den Ueberschuss an Kalkhydrat ungelöst zurück. Die Auflösung reagirt

stark alkalisch. Sie zerstört die meisten organischen Verbindungen, auch namentlich die Farbstoffe. Die bleichende Wirkung erfolgt indess nicht sogleich, wenn nicht eine Säure zugesetzt wurde, die Chlor frei macht. Wenn man daher auf türkischroth gefärbtes Zeug, mittelst Weinsteinsäurelösung, die durch arabisches Gummi verdickt wurde, Muster druckt und es dann ohngefähr eine Minute lang in Chlorkalklösung taucht, so wird die Farbe an den mit der Säure bedruckten Stellen zerstört, an den anderen Stellen aber nicht angegriffen. Auf diese Weise erzeugt man weifse Muster auf gefärbtem Grunde.

Der Chlorkalk absorbirt und zerstört in der Luft befindliche Ansteckungstoffe, indem durch Einwirkung der Kohlensäure der Luft allmälig Chlor aus denselben frei gemacht wird.

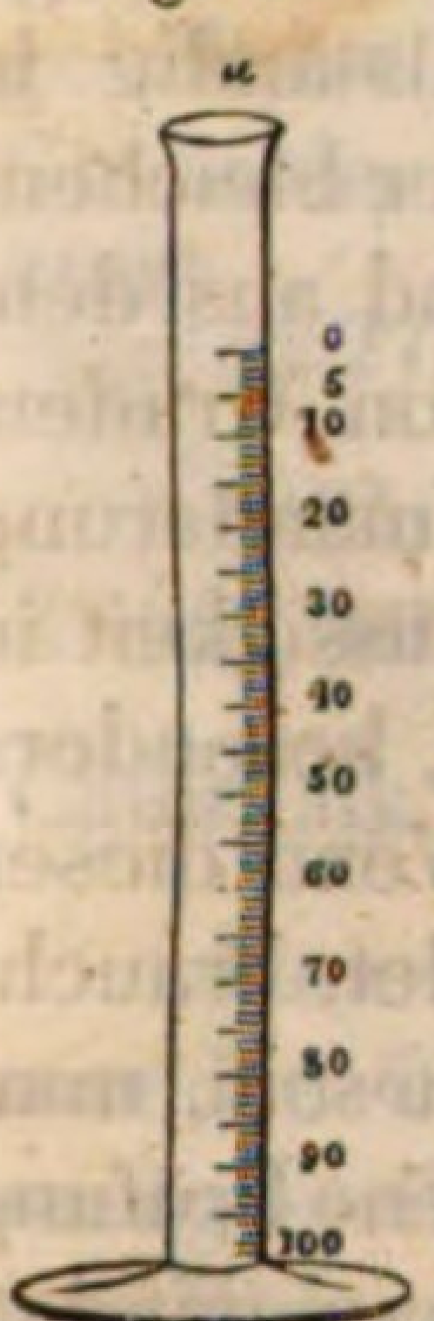
Mitscherlich hat gezeigt, dass die Auflösung des Chlorkalkes, wenn man sie bei gewöhnlicher Temperatur mit Mangansuperoxyd, Quecksilberoxyd, Eisenoxyd und Kupferoxyd vermischt, fortwährend Sauerstoffgas entwickelt, bis dass nur Chlorcalcium übrig ist.

Erhitzt man Chlorkalk oder dessen Auflösung längere Zeit hindurch, so erfolgt Zersetzung, es entweicht Sauerstoffgas und es entstehen Chlor~~natrium~~ und chlorsaurer Kalk.

Chlorimetrie. Die Bleichkraft des Chlorkalkes wird häufig nach der Menge einer Auflösung von Indigo in Schwefelsäure geschätzt, welche ein bestimmtes Gewicht desselben entfärben kann. Da aber die Indigoauflösung sich mit der Zeit verändert, so hat diese Methode nur einen bedingten Werth. Man hat einige genauere Methoden vorgeschlagen, von denen diejenige, bei welcher schwefelsaures Eisenoxydul (Eisenvitriol) angewandt wird, den Vorzug zu verdienen scheint. Diese Methode beruht auf dem Umstande, dass das bleichende Chlor des Chlorkalkes das schwefelsaure Eisenoxydul in schwefelsaures Eisenoxyd umwandelt; 1 Aeq. Chlor (443,2 Gewichtstheile) kann diese Umänderung an 2 Aeq. schwefelsaurem Eisenoxydul (3475 Gewichtstheilen) bewerkstelligen. 2 Aeq. Eisenoxydul werden nämlich durch Aufnahme von 1 Aeq. Sauerstoff zu 1 Aeq. Eisenoxyd, und dies 1 Aeq. Sauerstoff wird von 1 Aeq. Wasser geliefert, welches durch 1 Aeq. Chlor zerlegt wird (Fe_2O_2 und HO und Cl geben Fe_2O_3 und HCl). Hieraus folgt, dass 5 Gran Chlor im Stande sind, 39 Gran schwefelsaures Eisenoxydul höher zu oxydiren ($443{,}2 : 3475 = 5 : 39$).

Zu dem chlorimetrischen Versuche werden 39 Gran Eisenvitriol*) (durch 5 Gran Chlor höher oxydirbar) in ohngefähr 4 Loth Wasser geworfen, welche sich in einem Becherglase oder Cylinder befinden (ein gewöhnliches gröfseres Trinkglas kann deren Stelle vertreten), und durch Umrühren mit einem Glasstabe aufgelöst. Die Auflösung wird mit etwas Schwefelsäure angesäuert. Hierauf schüttet man 50 Gran des zu prüfenden Chlorkalkes in einen Porzellan- oder Serpentinmörser, zerreibt dieselben auf das Sorgfaltigste mit Wasser zu einem höchst zarten Brei, verdünnt diesen mit Wasser, giefst die milchige Flüssigkeit in die hunderttheilige Glasröhre (das Alkalimeter) Fig. 13; dessen Einrichtung Seite 79 ausführlich beschrieben worden ist, spült den Mörser mit etwas Wasser nach, setzt dann so viel Wasser hinzu, dass das Alkalimeter bis 0 angefüllt ist, und mischt den Inhalt durch einigemal wiederholtes Umkehren des Instruments, indem man die Oeffnung mit dem weichen Muskel des Daumens verschliefst. Man giefst nun aus dem Alkalimeter von der Chlorkalkflüssigkeit in kleinen Portionen so lange zu der Eisenvitriolauflösung, bis dieselbe vollständig in eine Eisenoxydauflösung verwandelt worden ist, und notirt sich dann die Anzahl der verbrauchten Grade der Chlorkalkflüssigkeit. Die Umwandlung des Eisenoxyduls in

Fig. 13.



*) Das schwefelsaure Eisenoxydul (Eisenvitriol) zu den chlorimetrischen Versuchen bereitet man sich am besten auf folgende Weise. Man löst rostfreie eiserne Nägel in verdünnter Schwefelsäure, zuletzt unter Erwärmen auf, filtrirt die noch etwas warme Lösung ab und versetzt dieselbe, so wie sie abläuft, mit Weingeist so lange noch ein Niederschlag dadurch entsteht. Dieser Niederschlag ist der Eisenvitriol; man sammelt ihn auf einem Filter, süfst ihn mit Weingeist sorgfältig aus und breitet ihn dann zum Abtrocknen an der Luft auf Fliefspapier aus. Wenn derselbe nicht mehr nach Weingeist riecht, bringt man ihn in gut zu verschliefsende Gefäfse. Er muss ein trocknes krystallinisches Pulver von bläulich weifser Farbe darstellen und hält sich, wenn er diese Beschaffenheit zeigt, nicht allein in verschlossenen Gefäfsen, sondern auch der Luft ausgesetzt, wenn diese nicht zu feucht ist, unverändert (siehe schwefelsaures Eisenoxydul). Mann kann auch gut krystallisirten oxydfreien und aufserdem reinen Eisenvitriol nehmen, ihn zu Pulver zerreiben, dies Pulver entweder zwischen Tuchlappen oder zwischen Fliefspapier kräftig pressen und dann in wohl zu verschliefsende Gläser bringen. Durch Auflösen von Eisenvitriol in Wasser und Fällen der Auflösung mit Weingeist erhält man kein so schönes Präparat, als durch Auflösen von Eisen in Schwefelsäure und Fällen dieser Lösung.

Eisenoxyd wird sehr leicht mit Hülfe von rothem Blutlaugensalz (Ferricyankalium) ermittelt, welches mit Eisenoxydlösung einen berlinerblauen Niederschlag hervorbringt *). Man löst ein Körnchen dieses Salzes in ein wenig Wasser auf und besprengt einen Porzellanteller mit Tropfen dieser Auflösung. Nach jedem Eingiefsen der Chlorkalkflüssigkeit in die Eisenvitriollösung und Umrühren mit dem Glasstabe, taucht man diesen in einen auf dem Teller befindlichen Tropfen. So lange ein blauer Niederschlag in dem Tropfen entsteht, muss noch Chlorkalkflüssigkeit zugegeben werden; sobald aber anstatt des blauen Niederschlages eine braune Färbung oder Fällung erzeugt wird, ist die hinreichende Menge derselben verbraucht, d. h. ist das Eisenoxydul vollständig in Eisenoxyd umgeändert. Je reicher der Chlorkalk an der bleichenden Chlorverbindung war, um desto weniger Grade sind aus dem Alkalimeter verbraucht worden, denn die Anzahl von Graden, welche 5 Gran Chlor enthält, wird immer diese Umänderung bewerkstelligen. Nach jedem Eingiefsen der Chlorkalkflüssigkeit in die Eisenvitriollösung zeigt sich der Geruch des Chlors, besonders wenn die Eisenvitriollösung stark angesäuert wurde. Wenn dieser Geruch nach dem Umrühren schnell wieder verschwindet, braucht man mit dem ferneren Zugiefsen nicht sehr ängstlich zu sein, man hat dann selbst noch nicht einmal nöthig, die angegebene Prüfung zu machen, sobald aber der Chlorgeruch langsam verschwindet, muss man vorsichtiger sein und die Prüfung nicht unterlassen. Nur der Geübte kann mit Sicherheit blofs den Geruch als Anhaltspunkt benutzen. Bleibt nach dem letzten Eingiefsen der Chlorkalkflüssigkeit in die Eisenvitriollösung, nach starkem Umrühren, noch ein schwacher Chlorgeruch, so ist die Umwandlung des Oxyduls in Oxyd vollständig erfolgt, so hat man also die erforderliche Menge von Chlorkalkflüssigkeit verbraucht. Den Chlorgehalt des Chlorkalkes findet man nach beendetem Versuche durch eine einfache Rechnung. Man hat nämlich anzusetzen: die verbrauchten Grade

*) Man bereitet sich das rothe Blutlaugensalz, indem man durch eine ziemlich concentrirte Auflösung des gewöhnlichen gelben Blutlaugensalzes so lange Chlorgas leitet, bis dieselbe Eisenoxydlösungen nicht mehr blau fällt. Sobald dieser Punkt erreicht ist, kocht man die Lauge bei lebhaftem Feuer ein, und filtrirt sie dann kochend heifs. Beim Erkalten findet sich eine Rinde der prächtigsten Krystalle des Salzes ausgeschieden, die nach dem Abspülen mit kaltem Wasser für unseren Zweck anwendbar sind. Man erhält ein schlechtes Resultat, wenn man die Lauge des Salzes nicht verkocht, sondern sie allmälig an der Luft verdampfen lässt.

(g) der Chlorkalklösung zeigen 5 Gran Chlor an, wie viel zeigen 100 Grade (die ganze im Alkalimeter befindliche Menge) derselben an (g : 5 = 100 : x) und man erhält so die Grane Chlor, welche in 50 Granen (der zum Versuche angewandten Menge) enthalten sind. Multiplicirt man diese mit 2, so erhält man den Procentgehalt. Sind z. B zur Oxydation der 39 Gran Eisenvitriol verbraucht worden 36 Grade Chlorkalkflüssigkeit, so hat man 36 : 5 = 100 : x; x = 13,89. Es sind also in 50 Gran Chlorkalk 13,89 Gran Chlor enthalten, in 100 Gran daher 13,89 × 2 = 28,78 Gran, oder der Chlorkalk enthält 27,78 Procent bleichendes Chlor. Die Rechnung kann noch vereinfacht werden: man hat nämlich, um den Procentgehalt zu erfahren, nur die Zahl 1000 durch die verbrauchten Grade der Chlorkalkflüssigkeit zu dividiren; in unserem Falle also $\frac{1000}{36} = 27{,}78$.

Sind, um noch ein Beispiel zu geben, bei dem Versuche 80 Grade der Chlorkalkflüssigkeit verbraucht worden, so enthält der Chlorkalk 12,5 Procent Chlor; nämlich $\frac{1000}{80} = 12{,}5$.

Zum Ueberfluss mögen die bei der Chlorkalkprobe vorkommenden Gewichtsmengen und Berechnungen noch einmal zusammengestellt werden; g bedeutet die verbrauchte Menge der Chlorkalkflüssigkeit.

Anzuwendende Menge von Eisenvitriol: 39 Gran
Anzuwendende Menge von Chlorkalk: 50 Gran
Prctgeh. d. Chlork. an bleichend. Chlor: $\frac{1000}{g}$

Um die Rechnung ganz ersparen zu können, habe ich die folgende Tabelle entworfen:

Tabelle, welche die Procente an bleichendem Chlor im Chlorkalk aus der verbrauchten Anzahl der Grade der Chlorkalkflüssigkeit angiebt, wenn zur Probe 39 Gran Eisenvitriol und 50 Gran Chlorkalk genommen worden sind.

Verbrauchte Grade der Chlorkalkflüssigkeit.	Procente an bleichendem Chlor.	Verbrauchte Grade der Chlorkalkflüssigkeit.	Procente an bleichendem Chlor.	Verbrauchte Grade der Chlorkalkflüssigkeit.	Procente an bleichendem Chlor.
33	30,3	53	18,8	73	13,7
34	29,4	54	18,5	74	13,5
35	28,6	55	18,2	75	13,3
36	28,0	56	17,8	76	13,1
37	27,0	57	17,5	77	13,0
38	26,3	58	17,2	78	12,8
39	25,6	59	17,0	79	12,7
40	25,0	60	16,7	80	12,5
41	24,4	61	16,4	81	12,3
42	24,0	62	16,1	82	12,2
43	23,3	63	15,9	83	12,0
44	22,7	64	15,6	84	11,9
45	22,2	65	15,4	85	11,7
46	21,7	66	15,1	86	11,6
47	21,3	67	14,9	87	11,5
48	20,8	68	14,7	88	11,3
49	20,4	69	14,5	89	11,2
50	20,0	70	14,3	90	11,1
51	19,6	71	14,0	95	10,5
52	19,2	72	13,9	100	10,0

Bei sehr gutem Chlorkalk kann man die Menge des Eisenvitriols verdoppeln, um eine gröfsere Anzahl von Graden der Chlorkalkflüssigkeit zu verbrauchen, wodurch der unvermeidliche Versuchsfehler kleiner ist; man muss dann aber bei der Rechnung für die Zahl 1000 die Zahl 2000 setzen, oder man muss die aus der Tabelle gefundenen Procente verdoppeln. Von Chlorkalk, welcher weniger als 10 Proc. Chlor enthält, muss man 100 Gran zum Versuche anwenden, und die aus der Tabelle gefundenen Procente halbiren, hat man z. B. bei Anwendung von 100 Gran Chlorkalk 83 Grade der Chlorkalkflüssigkeit verbraucht, so enthält der Chlorkalk $\frac{12}{2} = 6$ Procent bleichendes Chlor.

Die von mir untersuchten Chlorkalkproben von Dieuze, von Tennant in Glasgow und von Schönebeck ergaben den Chlorge-

halt zwischen 25 bis 27 Procent. Schlechtere Sorten gaben oft nur 10 bis 12 Procent; ja selbst noch weniger, so namentlich meistentheils der in den Apotheken bereitete Chlorkalk, in welchem ich öfters nicht 1 Proc. bleichendes Chlor gefunden habe. Der Chlorkalk von Dieuze zeichnet sich durch die Reinheit des zu seiner Darstellung verwendeten Kalkes vor allen anderen aus.

Versuche haben erwiesen, dass, ohngeachtet des Ansäurens der Eisenvitriollösung mit Schwefelsäure (was man aber auch unterlassen kann), während der kurzen Zeit, welche die Probe erfordert, der etwaige Gehalt des Chlorkalkes an chlorsaurem Kalke nicht bemerkbar oxydirend auf den Eisenvitriol wirkt. Als 50 Gran eines Chlorkalkes erst für sich, und dann mit chlorsaurem Kali gemengt, geprüft wurden, ergab sich der Chlorgehalt in beiden Fällen gleich grofs, aber die nach Beendigung des Versuches im zweiten Falle erhaltene Eisenoxydauflösung entwickelte beim Erwärmen so viel Chlor (aus dem Chlorsäure-Salze), dass durch dasselbe noch eine beträchtliche Menge Eisenvitriol oxydirt werden konnte.

Damit bei den chlorimetrischen Versuchen der Zeitpunkt, bei welchem die Umänderung des Eisenoxyduls in Eisenoxyd erfolgt ist, durch das rothe Blutlaugensalz mit Leichtigkeit und Sicherheit gefunden werden könne, ist es nothwendig, dass dies Salz vollkommen frei sei von dem gelben Blutlaugensalze (Ferrocyankalium). Ist letzteres Salz in geringer Menge dabei, so kommt nie die oben erwähnte braune Färbung zum Vorschein, sondern es erscheint, wenn die Oxydation vollständig erfolgt ist, eine grünliche oder bläulich grüne Färbung, welche den Geübten zwar nicht leicht stört, den Ungeübten aber leicht irre führen kann. Das rothe Blutlaugensalz ist rein, wenn seine Lösung in einer Eisenoxydlösung keine Spur einer blauen Färbung hervorbringt.

Bromsaurer Kalk: CaO, BrO_5. — Durch Neutralisiren von Bromsäure mit Kalk oder kohlensaurem Kalk zu erhalten. Aus der Auflösung schiefsen beim Verdampfen kleine, schwach zugespitzte Säulen an, welche $CaO, BrO_5 + aq.$ sind. Dieselben entlassen erst bei 80° C das Wasser vollständig und lösen sich in Wasser leicht (Rammelsberg).

Jodsaurer Kalk: CaO, JO_5. — Versetzt man eine Auflösung von Chlorbarium oder salpetersaurem Kalk mit Jodsäure oder jodsaurem Alkali, so scheiden sich nach einiger Zeit sehr glänzende Krystalle des Salzes aus. Sie sind in kaltem Wasser nur wenig löslich, mehr in siedendem, so dass sie umkrystallisirt werden

können und enthalten 6 Aeq. Wasser (21,7 %), von denen sie 5 Aeq. (18%) bei 100° C., das letzte Aequivalent aber erst bei 190° C. verlieren, wo dann wasserfreies Salz zurückbleibt (Millon). Beim Glühen hinterlässt dies ein Gemenge von Fünftel überjodsaurem Kalk und Kalk.

Ueberjodsaurer Kalk. Aus einem neutralen Gemische von Ueberjodsäure und Natron fällt salpetersaurer Kalk, unter Freiwerden von Säure, ein weifses basisches Salz, das sich leicht in verdünnter Salpetersäurer löst (Benckieser). Ein anderes basisches Salz 5 CaO, JO_7 oder CaO, JO_7 + 4 CaO bleibt beim Glühen von jodsaurem Kalk zurück (siehe diesen) und kann von beigemengtem Kalk durch Wasser befreit werden (Rammelsberg).

Unterphosphorigsaurer Kalk. Die Darstellung dieses Salzes ist II. 1. 359 bei der unterphosphorigen Säure gelehrt worden. Man trägt in kochende Kalkmilch nach und nach Phosphor, so lange noch Entwicklung von Phosphorwasserstoffgas stattfindet, filtrirt, entfernt den Ueberschuss von Kalk durch Kohlensäuregas und verdampft die Lösung in gelinder Wärme (H. Rose). Das Salz schiefst in 2 und 1gliedrigen, schiefen, unregelmäfsigen, sechsseitigen Säulen an, welche 2 Aeq. Wasser enthalten (CaO 2HO, PO), die sie selbst nicht bei 300° C. entlassen. Zum Glühen erhitzt verknistert es, giebt hierauf Wasser, dann entzündliches Phosphorwasserstoffgas mit Hinterlassung von paraphosphorsaurem Kalke: 2 (CaO 2HO, PO) geben: 2 CaO, PO_5 und H_3P und HO. Es löst sich in 6 Thln. kaltem Wasser, nicht viel reichlicher in heifsem Wasser, nicht in Alkohol.

Phosphorigsaurer Kalk. Aus den vermischten Lösungen von Chlorcalcium und phosphorigsaurem Alkali scheidet sich allmälig das Salz: 2 CaO, PO_3 + 2 aq. (vielleicht 2 CaOHO, PO_3 + aq.) als Krystallrinde ab (H. Rose). Es giebt beim Glühen Wasserstoffgas mit Zurücklassung von paraphosphorsaurem Kalk (Vergl. II. 1. 364).

Phosphorsaurer Kalk. Den drei verschiedenen Salzen, welche die gewöhnliche Phosphorsäure mit den Alkalien bildet, entsprechen drei Kalksalze. Sie enthalten auf 1 Aeq. Phosphorsäure resp. 3 Aeq. Kalk (das sogenannte basische Salz) oder 2 Aeq. Kalk und 1 Aeq. basisches Wasser (das sogenannte neutrale Salz) oder endlich 1 Aeq. Kalk und 2 Aeq. basisches Wasser (das sogenannte saure Salz). Aufser diesen Salzen sind aber noch andere bekannt, welche als Verbindungen der vorstehend genannten angesehen werden können.

Das basische Salz: $3 CaO\,{}_cPO_5$; in 100: Kalk 54,1, Phosphorsäure 45,9, wird durch Fällen einer Auflösung von Chlorcalcium mit der Auflösung des entsprechenden basischen Alkalisalzes erhalten und entsteht stets auch, wenn eine Lösung, welche Phosphorsäure und einen Ueberschuss an Kalk enthält, mit Ammoniakflüssigkeit in grofsem Uebermaafse versetzt wird, oder wenn man die Auflösung von Phosphorsäure oder eines Phosphorsäure-Salzes im Uebermaafs mit Chlorcalciumlösung fällt, die mit Ammoniakflüssigkeit gemischt ist. Es scheidet sich als gelatinöser durchscheinender Niederschlag aus, welcher, nach Berzelius, 2 Aeq. Wasser enthält. Es kann zur quantitaven Bestimmung der Phosphorsäure dienen. In der Natur kommt es in Verbindung mit Fluorkalium oder Chlorkalium in sechsseitigen Säulen als Apatit vor: $Ca{}^{Cl}_{Fl} + 3\,(3 CaO,\,{}_cPO_5)$.

Das neutrale Salz: $2 CaOHO,\,{}_cPO_5$ fällt als krystallinischer Niederschlag nieder, wenn eine Auflösung des gewöhnlichen phosphorsauren Natrons tropfenweise zu einer Auflösung von Chlorcalcium gegeben wird. Es enthält aufser dem 1 Aeq. basischem Wasser noch 3 Aq. Krystallwasser. Beim Glühen giebt es Paraphosphorsäure-Salz: $2 CaO,\,{}_bPO_5$. Es löst sich in kohlensäurehaltigem Wasser und kommt auf diese Weise gelöst in manchen Wässern vor. Versetzt man eine Auflösung von gewöhnlichem phosphorsauren Natron in vielem Wasser, mit Chlorcalciumlösung, so lange noch ein Niederschlag entsteht, leitet man dann Kohlensäuregas durch die Flüssigkeit, filtrirt hierauf und lässt man nun das Filtrat in einem lose bedekten Glase stehen, so bilden sich nach einigen Tagen Krystalle, rhombische Tafeln, welche der Formel: $2 CaOHO,\,{}_cPO_5 + 5$ aq. entsprechen. Bei 140° C. geben dieselben 2 Aeq. Wasser ab, so dass dann das Salz: $2 CaOHO,\,{}_cPO_5 + 3$ aq. zurückbleibt.

Das saure Salz: $CaO 2HO,\,{}_cPO$ wird gebildet, wenn man das neutrale Salz in Phosphorsäure, Salzsäure oder Salpetersäure auflöst und die Auflösung eindampft. Es scheidet sich in kleinen Blättern oder Schuppen ab, wird an der Luft feucht, zähe und schmierig, schmeckt sauer und schmilzt beim Glühen zu einer halbdurchsichtigen in Wasser unlöslichen Masse von metaphosphorsaurem Kalk: CaO, PO_5. Mit Kohle geglüht wird Phosphor reducirt und es bleibt neutrales Salz (Darstellung des Phosphors).

Wenn man eine Auflösung von phosphorsaurem Ammoniumoxyd (auch wohl Natron) mit Ammoniakflüssigkeit vermischt und

in dieselbe dann eine Auflösung von Chlorcalcium *tröpfelt*, so dass nur etwa die Hälfte der Phosphorsäure gefällt wird, so enthält der entstehende Niederschlag, nach der Entfernung des Wassers, auf 8 Aeq. Kalk 3 Aeq. Phosphorsäure (51,3 Kalk, 48,7 Phosphorsäure). Er ist eine Verbindung von neutralem und basischem Salze, der Formel 2 (3 CaO, $_c PO_5$) + 2 CaOHO, $_c PO_5$ entsprechend, und nach mäfsigem Trocknen noch 3 Aeq. Krystallwasser enthaltend. Giebt man zu der von dem Niederschlage abgegangenen Flüssigkeit von Neuem Chlorcalciumlösung, so bildet sich ein Niederschlag, welcher reicher an Kalk ist, also mehr von dem basischen Salze enthält und bei Digestion mit der Flüssigkeit fast vollständig in das letztere umgewandelt wird. Man nahm früher an, dass der Niederschlag, welcher in einer Auflösung der weifsgebrannten Knochen in Salzsäure, beim Fällen mit Ammoniakflüssigkeit entstehe, die erst erwähnte Verbindung sei und nannte sie deshalb Knochenerde, weil man sie in den Knochen enthalten glaubte; es leuchtet jetzt aus dem Mitgetheilten ein, dass dieser Niederschlag eine verschiedene Zusammensetzung haben kann, je nachdem man mit Ammoniakflüssigkeit nur neutralisirt oder davon einen Ueberschuss zusetzt.

Wird eine Auflösung von phosphorsaurem Kalk in Phosphorsäure mit Alkohol vermischt, so entsteht ein Niederschlag, welcher in wasserfreiem Zustande auf 4 Aeq. Kalk 3 Aeq. Phosphorsäure enthält, im wasserhaltigen Zustande (das Krystallwasser abgerechnet), da er ein Salz der gewöhnlichen dreibasischen Phosphorsäure ist, eine Verbindung von sogenannten neutralem und saurem Salze darstellt, der Formel 2 CaOHO, $_c PO_5$ + 2 (2 HOCaO, $_c PO_5$) entsprechend. Nach dem Trocknen ist er ein weifses, Lackmus röthendes Pulver. Wasser löst saures Salz daraus auf und lässt neutrales ungelöst (Berzelius).

Sämmtliche in Wasser unlösliche Verbindungen des Kalkes mit Phosphorsäure lösen sich auf Zusatz von Salpetersäure, Salzsäure, Essigsäure, selbst Kohlensäure. Alkalien und kohlensaure Alkalien erzeugen in diesen Auflösungen wieder Niederschläge von phosphorsaurem Kalk. Versetzt man die Auflösung in Salpetersäure mit Silberlösung, so bildet sich beim vorsichtigen Neutralisiren mit Ammoniak der charakteristische gelbe Niederschlag von phosphorsaurem Silberoxyd und man kann auf diese Weise die Phosphorsäure in dem phosphorsauren Kalke leicht nachweisen. Das geglühte neutrale und saure Salz geben aber, weil sie paraphosphorsaurer und metaphosphorsaurer Kalk sind, einen weifsen

Niederschlag. Aus der Auflösung des phosphorsauren Kalkes in Salpetersäure fällt eine Auflösung von essigsaurem Bleioxyd die Phosphorsäure vollständig, wenn man sie in reichlicher Menge zusetzt, so dass alle Salpetersäure vom Bleioxyd gebunden werden kann. Oxalsaures Kali fällt aus den Auflösungen des phosphorsauren Kalkes in Säuren den Kalk vollständig, wenn man dieselben vorher, so weit es angeht, neutralisirt hat und wenn man nach der Fällung noch die Säure abstumpft. Giebt man zu einer Auflösung von phosphorsaurem Kalk in Salzsäure Eisenchloridauflösung und fügt man dann eine Auflösung von essigsaurem Kali hinzu, so fällt phosphorsaures Eisenoxyd nieder, besonders beim Kochen, wo auch das überschüssige Oxyd mit abgeschieden wird. Durch Digestion mit mäfsig verdünnter Schwefelsäure wird der phosphorsaure Kalk vollständig zersetzt; giebt man zu der Masse Weingeist, so löst sich Phosphorsäure und schwefelsaurer Kalk bleibt zurück. Wenn der phosphorsaure Kalk geglüht und sehr cohärent ist, löst man denselben in Salpetersäure, setzt dann zu der Auflösung Schwefelsäure, dampft ein und fügt Weingeist hinzu. Kalte Auflösungen von kohlensaurem Kali und Natron wirken nicht auf basischen und neutralen phosphorsauren Kalk, aber heifse Lösungen entziehen denselben einen Theil der Phosphorsäure. Dies zu wissen ist für die Analyse der Pflanzenasche, welche phosphorsauren Kalk und kohlensaure Alkalien enthalten, von Wichtigkeit. Behandelt man dieselbe nämlich kalt mit Wasser, so geht keine Phosphorsäure in Auflösung, was aber bei Behandlung in der Wärme geschieht. Glüht man Knochenasche mit kohlensaurem Alkali, so giebt die Masse an heifses Wasser viel phosphorsaures Alkali ab (Wackenroder).

Borsaurer Kalk. Concentrirte Auflösungen von Kalksalzen und Kalkwasser werden durch die Auflösungen der borsauren Alkalien gefällt. Die Niederschläge lösen sich in vielem Wasser auf, leichter in Wasser, welches Salmiak und Chlorbarium enthält. Giebt man daher zu einer Auflösung von Chlorcalcium Boraxlösung, so löst sich der Niederschlag anfangs immer wieder auf, ist er dann permanent geworden, so erscheint er klebrig zähe.

Kieselsaurer Kalk. Aus Kalkwasser und Kalksalzlösungen fällen Kieselsäurehydrat und kieselsaure Alkalien kieselsauren Kalk und selbst Kreide, Gyps, phosphorsaurer Kalk geben mit kieselsauren Alkalien kieselsauren Kalk. Marmor und Quarz geben im Gebläseofen theils gesinterte, theils geschmolzene Massen. Tafelspath ist $3CaO, 2SiO_3$: Apophyllit ist wasserhaltiger

kieselsaurer Kalk mit kieselsaurem Kali. Datolith und Botryolith sind wasserhaltiger kieselsaurer und borsaurer Kalk oder wasserhaltiger kieselsaurer Kalk und kieselsaure Borsäure (vergl. Rammelsberg, Handwörterbuch der Mineralogie).

Magnesium.

Syn.: Magnium, Talcium. — Zeichen Mg. — Atomgewicht oder Aequivalent: 158 oder 12,64.

Das Magnesium ist das Metall derjenigen alkalischen Erde, welche Magnesia, Bittererde und Talkerde genannt wird. Verbindungen desselben kommen in der Natur zwar in minder beträchtlicher Menge vor als Calciumverbindungen, aber eben so verbreitet als diese, da fast durchgehends die Calciumverbindungen von gröfseren oder geringen Quantitäten entsprechender Magnesiumverbindungen begleitet sind. Die Magnesia findet sich als Silicat in vielen und ausgezeichneten Mineralien und wird aufserdem in Verbindung mit anderen Säuren angetroffen. Chlormagnesium kommt im Meerwasser und in den Salzsoolen vor. Aus den Mineralien gelangen Magnesiumverbindungen in die Pflanzen und aus diesen in den thierischen Organismus (siehe Magnesia).

Davy reducirte zuerst das Magnesium aus seinem Oxyde, indem er über dasselbe, im weifsglühenden Zustande, Kaliumdämpfe gehen liefs. Das Metall wurde durch Quecksilber ausgezogen und das Quecksilber dann durch Destillation entfernt. Gröfsere Mengen des Metalles stellte später Bussy auf einem Wege dar, den Wöhler zuerst bei der Darstellung des Aluminiums mit vollem Erfolge betreten hatte, nämlich durch Zersetzung von Chlormagnesium mittelst Kaliums. Man bringt in das zugeschmolzene Ende einer geraden, 3 bis 4 Linien weiten Glasröhre 10 bis 20 erbsengrofse Kaliumkugeln, darüber Chlormagnesium in groben Stücken, erhitzt dieses über Kohlen bis zum anfangenden Schmelzen und lässt dann, durch Neigung der Röhre, das geschmolzene Kalium durch das Chlorür fliefsen, wobei die Zersetzung unter starker Feuerentwickelung erfolgt (Liebig). Oder man leitet die Dämpfe von Kalium, das sich im hinteren zugeschmolzenen und etwas abwärts gebogenem Theile einer Glasröhre befindet, über erhitztes Chlormagnesium, das in den horizontalen Theil der Röhre gebracht wurde (Bussy). Beim Behandeln der Masse mit Wasser wird Chlorkalium aufgelöst und das Magnesium in Ge-

stalt kleiner Kugeln zurückgelassen, welche unter einer Decke von Chlornatrium bei gelinder Rothglühhitze zu einer gröfseren Masse zusammenschmelzen.

Das Magnesium ist ein silberweifses, starkglänzendes Metall, das sich hämmern lässt, bei Rothglühhitze schmilzt und bei Weifsglühhitze sich verflüchtigt. Das spec. Gewicht ist 1,78. In feuchter atmosphärischer Luft wird es oberflächlich oxydirt, in trockner atmosphärischer Luft und in trocknem Sauerstoffgase bleibt es aber unverändert. Bis zum Rothglühen erhitzt verbrennt es mit grofsem Glanze zu Oxyd (Magnesia). Salzsäure und Schwefelsäure lösen es unter Entwickelung von Wasserstoffgas auf. Das Magnesium gleicht seinem chemischen Charakter nach mehr dem Zink als den vorhergehenden Metallen.

Verbindungen des Magnesiums.

Magnesia, Magnesiumoxyd; Talkerde, Bittererde. — Formel: MgO. — Atomgewicht oder Aequivalent: 258 oder 20,64. — In 100: Magnesium 61,24, Sauerstoff 38,76.

Die Magnesia ist von Black im Jahre 1755 als eine eigenthümliche Erde erkannt worden. Im Anfange des achtzehnten Jahrhunderts bot ein römischer Canonikus ein Mittel zum Verkauf aus, das gegen alle Krankheiten dienen sollte, dessen Bereitungsart er geheim hielt und welches von ihm *Magnesia alba* genannt wurde. Slevogt zeigte 1709, dass dies Präparat aus der Mutterlauge des Salpeters durch (kohlensaures) Kali gefällt werden konnte. Man hielt es allgemein für Kalkerde, bis Hoffmann darauf aufmerksam machte, dass es gegen andere Körper sich von dieser ganz verschieden verhalte. Demohngeachtet wurde es von den Chemikern gewöhnlich mit Kalkerde verwechselt, bis es Black als die Verbindung der Kohlensäure mit einer eigenthümlichen Erde erkannte. Marggraf und Bergmann bestätigten die Versuche Black's.

Die Magnesia kommt in Verbindung mit Kieselsäure in einer Reihe sehr ausgezeichneter Mineralien vor, so z. B. im Talk, Speckstein, Meerschaum, Asbest, Serpentin (siehe Magnesiasilicate). Es verdient bemerkt zu werden, dass diese Mineralien meistens einen eigenthümlichen Fettglanz oder Perlmutterglanz besitzen, weich, selbst sehr weich sind und sich schlüpfrig, fettig, anfühlen lassen, wie man es am Talk und Speckstein vorzüglich wahrnehmen kann. Von dem Vorkommen im Talk hat die Magnesia auch den Namen

Talkerde erhalten. Auch in Verbindung mit Schwefelsäure, Kohlensäure, Borsäure, Phosphorsäure und als Hydrat findet sich die Magnesia, und neuerlichst hat Scacchi ein am Vesuv in Octaëdern krystallisirt vorkommendes Mineral als eisenoxydulhatige Magnesia erkannt und Periklas genannt.

Zur Darstellung der reinen Magnesia wird eine Auflösung von Bittersalz, das durch Umkrystallisiren gereinigt ist, siedend heifs mit einer Auflösung von reinem kohlensauren Kali gefällt und der Niederschlag, eine Verbindung von kohlensaurer Magnesia und Magnesiahydrat, in einem Tiegel erhitzt bis zur Entfernung des Wassers und der Kohlensäure, wozu eine mäfsig hohe Temperatur ausreicht. Die *Magnesia usta s. calcinata*, die gebrannte Magnesia der Officinen wird aus der *Magnesia alba* dargestellt; man stampft diese fest in einen hessischen Schmelztiegel und erhitzt, gut bedeckt, bis zum anfangenden Rothglühen. Das Präparat kann für die meisten Zwecke als reine Magnesia gelten, da es nur Spuren von Kieselsäure, Eisenoxydul und auflöslichen Salzen aus der *Magnesia alba* enthält.

Die Magnesia ist ein sehr zartes lockeres weifses Pulver von 2,3 specif. Gewicht. Sie ist nur vor dem Knallgasgebläse etwas schmelzbar. Mit Wasser verbindet sie sich, aber lange nicht so begierig, als die Kalkerde, zu einem Hydrate von der Formel: MgO, HO. Dies Hydrat findet sich auch natürlich, krystallisirt, und man erhält es auch, wenn man ein auflösliches Magnesiasalz durch ein Alkali fällt und den Niederschlag entweder ohne Wärme oder bei 100° C. trocknet. Das künstlich dargestellte Hydrat und besonders das natürliche haben Perlmutterglanz und lassen sich fettig anfühlen (siehe oben). Nach Fresenius erfordert die Magnesia 55000 Theile kaltes und heifses Wasser zur Auflösung. Giebt man die Magnesia zu einem blauen Kohlaufguss, so wird derselbe grün gefärbt, ein Beweis, dass sie alkalisch reagirt. Aus der Luft zieht die Magnesia Wasser und allmälig Kohlensäure an, sie muss deshalb in wohlverschlossenen Gefäfsen aufbewahrt werden.

Die *Magnesia usta* der Offininen muss blendend weifs und locker sein, beim Erhitzen nicht zu viel Wasser ausgeben (sie kann zur Vermehrung des Gewichts durch Aufeuchten und Trocknen in Hydrat verwandelt sein) und sich in verdünnter Salpetersäure ziemlich leicht auflösen (ist das Präparat nicht locker und löst es sich schwierig auf, so wurde bei der Darstellung zu hohe Temperatur angewandt); beim Auflösen in der Säure darf kein Aufbrau-

sen stattfinden (Kohlensäure). Die Auflösung darf durch Blutlaugensalz nicht stark blau gefärbt werden (Eisen; eine Spur Eisenoxyd findet man fast immer). Salpetersaures Silberoxyd und Chlorbarium dürfen keinen Niederschlag, höchstens Trübung erzeugen (Chloride und Schwefelsäure-Salze, wenn die *Magnesia alba* nicht hinreichend ausgesüfst wurde), und nach Zusatz von Salmiak und Neutralisation mit Ammoniak darf oxalsaures Kali in derselben keinen weifsen Niederschlag hervorbringen (Kalk; siehe *Magnesia alba*).

Die auflöslichen Magnesiasalze zeichnen sich meist durch einen bittern Geschmack aus, daher wird die Magnesia auch Bittererde genannt. Die Lösungen derselben werden nicht durch oxalsaures Kali gefällt, wenn sie eine hinreichende Menge Salmiak enthalten (Unterschied und Scheidung von Kalk). In den verdünntesten Lösungen derselben entsteht auf Zusatz von phosphorsaurem Natron und eines Uebermaafses von Ammoniakflüssigkeit ein krystallinischer Niederschlag von phosphorsaurer Ammoniak-Magnesia, der in Flüssigkeiten, welche Ammoniak enthalten, fast ganz unlöslich ist (Auflöslichkeit: 1 in 15600; Fresenius) und welcher beim Glühen paraphosphorsaure Magnesia hinterlässt, worin 36,7 Proc. Magnesia enthalten sind (Erkennung und quantitative Bestimmung der Magnesia). Kohlensaures Kali fällt in der Siedhitze die Magnesia fast vollständig aus den Auflösungen ihrer Salze. Wendet man kohlensaures Natron zur Fällung an, so hält der Niederschlag leicht Natron zurück (Mosander).

Schwefelmagnesium. Die Verbindungen des Schwefels mit Magnesium sind wenig gekannt. Wird wasserfreie schwefelsaure Magnesia in einem Kohlentiegel weifsgeglüht, so bleibt ein Gemenge von Magnesia und Schwefelmagnesium zurück, aus dem das letztere durch Wasser ausgezogen werden kann (Berthier). Vermischt man eine Auflösung von schwefelsaurer Magnesia mit Lösungen von Bariumsulphuret, so fällt schwefelsaurer Baryt nieder und die Flüssigkeit enthält Magnesiumsulphuret. Kocht man Magnesia anhaltend mit Wasser und Schwefel, so entsteht sehr langsam etwas Magnesiumsulphuret (neben unterschwefligsaurer Magnesia), beim Schmelzen von Schwefel mit Magnesia findet aber nicht die Bildung einer Schwefelleber Statt. Leitet man in Wasser, worin Magnesia suspendirt ist, Schwefelwasserstoffgas, so erhält man eine Auflösung von Magnesiumsulphhydrat, welche beim Einkochen in einer Retorte Schwefelwasserstoffgas ausgiebt und Sulphuret fallen lässt (Berzelius).

Chlormagnesium. — Wasserfrei; Formel MgCl. — Atomgewicht oder Aequivalent: 601,2 oder 48,1. — In 100: Magnesium 26,35, Chlor 73,65. — Chlormagnesium findet sich im Meerwasser und in den Soolwässern. Wenn man *Magnesia alba* der Officinen mit Salzsäure neutralisirt, so schiefsen beim Verdunsten der Auflösung Krystalle an, welche 6 Aeq. Wasser enthalten (MgCl + 6 aq.). Sie sind sehr leicht in Wasser auflöslich und zerfliefslich. Versucht man diese Krystalle durch Erhitzen wasserfrei zu machen, so findet Zersetzung Statt, es entweicht Salzsäure und Magnesia (chlorürhaltige) bleibt zurück. Das wasserfreie Chlormagnesium kann aber durch Erhitzen des Doppelsalzes von Chlormagnesium und Chlorammonium erhalten werden. Man löst *Magnesia alba* in Salzsäure auf, versetzt die Auflösung mit so viel Salmiak, dass Ammoniakflüssigkeit in derselben keinen Niederschlag mehr hervorbringt, verdampft zur Trockne, wodurch man wasserfreies Chlorammonium-Magnesium erhält, und erhitzt dies im Porzellantiegel. Salmiak entweicht und geschmolzenes Chlormagnesium bleibt zurück, das beim Erkalten zu einer durchscheinenden krystallinischen zerfliefslichen Masse erstarrt. Berzelius empfiehlt für gleichen Zweck ein Gemenge aus Magnesia und Salmiak zur Glühhitze zu erhitzen.

Das Chlormagnesium wird in hoher Temperatur durch Sauerstoff zerlegt, so entsteht Magnesia und Chlor entweicht. Man benutzt es zur Darstellung des Magnesiums (siehe oben). Eine Auflösung von Chlorammonium-Magnesium wird zur Erkennung und quantitativen Bestimmung der Phosphorsäure angewandt. Mit Chlorkalium bildet das Chlormagnesium ebenfalls eine Verbindung, welche krystallisirt nach der Formel: KaCl 2 MgCl + 12 aq. zusammengesetzt ist. Sie wird durch Wasser zerlegt.

Brommagnesium: MgBr. Durch Auflösen von *Magnesia alba* in Bromwasserstoffsäure und Verdunsten der Lösung über Schwefelsäure erhält man das Salz mit 6 Aeq. Wasser krystallisirt. Es ist zerfliefslich und wird beim Erhitzen wie das Chlorür zersetzt. Mit Bromkalium giebt es die Verbindung KaBr, MgBr + 6 aq. (Löwig).

Jodmagnesium: MgJ. Zerfliefslich, krystallisirt (mit 6 aq.?) schwierig, wird beim Eintrocknen wie das Chlorür zersetzt.

Fluormagnesium: MgFl. Ist in Wasser und wässeriger Flusssäure unlöslich (Berzelius). Entsteht beim Behandeln von *Magnesia alba* mit Flusssäure.

Borfluormagnesium: $MgFl, BFl_3$ ist in Wasser leicht löslich und kann krystallisirt erhalten werden (Berzelius).

Kieselfluormagnesium $3\,MgFl, SiFl_3$ ist in Wasser leicht löslich; die Lösung giebt beim Eindampfen eine durchsichtige gummiartige Masse (Berzelius).

Cyanmagnesium: MgCy. Die Auflösung von Magnesia in Cyanwasserstoffsäure enthält Cyanmagnesium. Sie wird beim Abdampfen zersetzt in Cyanwasserstoffsäure und Magnesia.

Rhodanmagnesium: MgC_2NS_2. Krystallisirt beim Abdampfen seiner Auflösung über Schwefelsäure mit 4 Aeq. Wasser, löst sich leicht in Wasser und Weingeist (v. Meitzendorff).

Mellanmagnesium: MgC_6N_4. Aus einer mit Mellankalium vermischten Auflösung von schwefelsaurer Magnesia, scheiden sich allmälig feine weifse zusammengefilzte Nadeln des Salzes aus (Liebig)

Schwefelsaure Magnesia. — Wasserfrei; Formel: $MgO\ SO_3$. — Atomgewicht oder Aequivalent: 758 oder 60,64. In 100: Magnesia 34, Schwefelsäure 66. — Krystallisirt; Bittersalz, englisches Salz, *Sal amarum*. — Formel: $MgO, SO_3 + HO + 6$ aq. — Atomgewicht oder Aequivalent: 1545,5 oder 123,64. — In 100: Magnesia 16,70, Schwefelsäure 32,55, Wasser 50,95. —

Die schwefelsaure Magnesia ist zuerst durch Black von dem schwefelsauren Natron unterschieden worden. Sie findet sich in vielen Mineralwässern, den sogenannten Bitterwässern, z. B. in denen von Sedlitz, Saidschütz und Püllna in Böhmen und dem von Epsom in England, und man stellte sie in früheren Zeiten vorzüglich durch Verdampfung derselben dar. Befindet sich eine Auflösung von Gyps längere Zeit mit kohlensaurer Magnesia in Berührung, so entstehen schwefelsaure Magnesia und kohlensaurer Kalk, von denen die erstere in die Flüssigkeit übergeht (CaO, SO_3 und MgO, CO_2 geben MgO, SO_3 und CaO, CO_2). Auf diese Weise bilden sich die genannten Bitterwässer. Man gräbt in Saidschütz, Sedlitz und Püllna Gruben in den dortigen Mergel, in diesen sammelt sich das Bitterwasser an und je länger es darin steht, desto reichhaltiger wird es. Der Gyps, welcher in dem Mergel enthalten ist und welcher sich auflöst, zersetzt, wie es angegeben, die kohlensaure Magnesia des Mergels. Sickert gypshaltiges Wasser durch Magnesiakalkstein (Dolomit), so findet die-

selbe Zersetzung statt; es entsteht ebenfalls Bittersalz enthaltendes Wasser und es bilden sich Auswitterungen von Bittersalz.

In England gewinnt man jetzt das Bittersalz vorzüglich aus der Bitterlauge (Mutterlauge) des Meerwassers, welche hauptsächlich Chlormagnesium und schwefelsaure Magnesia enthält und auch auf Wangerooge lässt man aus der Mutterlauge des Nordseewassers das Bittersalz in grofsen Krystallen anschiefsen. Wenn es der Preis des Salzes und der Schwefelsäure gestattet, kann man das Chlormagneslum in dieser Lauge durch Zugeben von Schwefelsäure vollständig in schwefelsaure Magnesia umwandeln. Man fällt auch wohl die Magnesia aus dem Meerwasser, das man in Teichen zurückgehalten hat, mittelst Kalkhydrat und neutralisirt dann Schwefelsäure mit derselben. Die Mutterlauge vieler Salinen, welche Magnesiasalze enthält, lässt sich wie das Meerwasser oder die Mutterlauge des Meerwassers ebenfalls auf Bittersalz verarbeiten.

Unter Umständen kann es vortheilhaft sein, das Bittersalz durch Behandeln von Magnesit — welcher im Wesentlichen kohlensaure Magnesia ist — oder von Magnesiakalkstein (Dolomit) oder von anderen magnesiahaltigen und durch Säuren zersetzbaren Mineralien, z. B. von Serpentin, mit Schwefelsäure darzustellen. Der hierbei aus dem vorhandenen Kalke entstehende Gyps lässt sich wegen seiner geringen Löslichkeit leicht entfernen.

Ohnweit Genua verarbeitet man einen Serpentin, welcher Schwefelkies und Kupferkies eingesprengt enthält, auf Bittersalz. Man röstet das Gestein, setzt es, vor Regen geschützt, aber unter öfterm Befeuchten mit Wasser, behufs der Verwitterung, längere Zeit der Einwirkung der Luft aus, laugt es aus, fällt aus der Lauge das Kupfer durch Eisen, das Eisenoxyd dann durch eine aber ausreichende Menge von Kalk oder gebranntem Dolomit und bringt die geklärte Lauge zur Krystallisation. Die Art und Weise der Bildung der schwefelsauren Magnesia unter diesen Umständen bedarf kaum einer Erläuterung. Zuerst wirkt die bei dem Rösten des Gesteins aus dem Kiese entstehende schweflige Säure auf die Magnesia des Gesteins und erzeugt unter Zutritt des Sauerstoffs der Luft schwefelsaure Magnesia und später, bei dem Verwittern des Gesteins, erfolgt die Bildung dieses Salzes durch Einwirkung der Schwefelsäure auf das Gestein, welche frei wird, wenn sich der entstandene Eisenvitriol zu Oxydsalz oxydirt. Ganz gleichen Ursprung hat die schwefelsaure Magnesia, welche in der Mutterlauge mehrerer Alaunwerke angetroffen wird und welche daraus als Bitter-

salz gewonnen werden kann, so wie auch die schwefelsaure Magnesia, welche, wenn ich nicht irre von Mohr, in der Asche selbstentzündeter Steinkohlen aufgefunden wurde.

Das Bittersalz krystallisirt aus seiner heifsen Auflösung beim ruhigen Erkalten in grofsen vierseitigen rechtwinkligen Säulen (2 und 2gliedrig). Das gewöhnliche in den Handel kommende Bittersalz ist durch gestörte Krystallisation oder aus sehr stark eingedampfter Lauge erhalten, es stellt kleine nadelförmige Krystalle dar.

Vollkommen rein zeigt das Bittersalz Neigung zum Verwittern; das gewöhnliche ist aber stets etwas feucht von anhängendem Chlormagnesium. 100 Thle. Wasser lösen bei 0° C. 25,76 Thle. des wasserfreien Salzes auf und für jeden Grad über 0° C. 0,5977 Thle. mehr. Die Auflösung hat einen unangenehmen kühlend bittern salzigen Geschmack. Sie wird in der Kälte nicht durch die zweifach kohlensauren Alkalien, durch das gewöhnliche kohlensaure Ammoniak, auch, wenn sie verdünnt ist, nicht durch oxalsaures Ammoniak gefällt.

Noch unter 150° C. verliert das Bittersalz 6 Aeq. Wasser; das letzte Aeq. wird aber selbst noch bei 200° C. zurückgehalten. Dies letzte Aequivalent ist Constitutionswasser (Halhydratwasser), welches durch einige Salze vertreten werden kann (Graham). Wird es durch schwefelsaures Kali vertreten, so entsteht die schwefelsaure Kali-Magnesia, welche mit 6 Aeq. Wasser in grofsen durchsichtigen 2 und 1gliedrigen Säulen krystallisirt, und welche in Wasser weniger leicht löslich ist, als die schwefelsaure Magnesia. Die harten Krystalle, welche man nicht selten dem Bittersalz beigemengt findet, sind dies Doppelsalz. Auch mit schwefelsaurem Ammoniumoxyd verbindet sich die schwefelsaure Magnesia, wenn man die beiden Salze in Wasser löst und die Lösung verdampft. Die Verbindung ist der Kaliumverbindung analog zusammengesetzt: $AmO, SO_3 + MgO, SO_3 + 6 aq.$, und mit dieser isomorph. Mit schwefelsaurem Natron kann auf diese Weise keine Verbindung erhalten werden, es soll sich indess eine Verbindung der beiden Salze bei der Fabrikation des Bittersalzes bilden können, und wie die Kaliverbindung, 6 Aeq. Wasser enthalten, aber eine verschiedene Form besitzen.

Das Bittersalz der Officinen muss farblos, nicht zu feucht sein und sich im Wasser vollständig auflösen. Die Auflösung desselben muss neutral sein (der, wegen äufserer Aehnlichkeit, damit zu verwechselnde Zinkvitriol giebt eine sauer reagirende Auflö-

sung); sie darf nicht stark gefällt werden durch Silberlösung (Chloride, geringe Trübung ist zu übersehen), ferner nicht gefällt werden nach Zusatz von Salmiak durch oxalsaures Kali (Kalk), nicht durch Platinchlorid (Kali, als schwefelsaure Kali-Magnesia), nicht blau gefärbt durch Blutlaugensalz (Eisen), nicht durch Schwefelwasserstoff und Schwefelwasserstoffammoniak (Metalle, wie Kupfer, Zink, Eisen). Wird das Bittersalz mit kohlensaurem Baryt und etwas Wasser zusammengerieben, und die Masse auf ein Filter gegeben, so darf die ablaufende Flüssigkeit nicht alkalisch reagiren (Beimengung von Glaubersalz oder schwefelsaurer Kali-Magnesia); schwefelsaures Natron und schwefelsaures Kali geben nämlich mit kohlensaurem Baryt stark alkalisch reagirendes kohlensaures Natron und Kali unter Bildung von schwefelsaurem Baryt (Duflos).

Dampft man eine Auflösung von Bittersalz bis zur Krystallhaut ein und lässt man sie dann an einem warmen Orte krystallisiren, so entstehen kleine, von dem gewöhnlichen Bittersalze verschiedene Krystalle, welche nur 6 Aeq. Wasser enthalten. Erhitzt man die Krystalle des gewöhnlichen Bittersalzes auf 52° C., so werden sie undurchsichtig, indem sie sich unter Verlust von 1 Aeq. Wasser in ein Aggregat von Krystallen desselben Salzes mit 6 Aeq. Wasser umändern (Mitscherlich). Bei dem Gefrierpunkte giebt eine gesättigte Auflösung von Bittersalz Krystalle, welche 12 Aeq. Wasser enthalten, von denen 5 Aeq. austreten, sobald die Temperatur über 0° C. steigt (Fritzsche).

Unterschwefelsaure Magnesia: MgO, S_2O_5. Durch wechselseitige Zersetzung von unterschwefelsaurem Baryt mit schwefelsaurer Magnesia darzustellen. Es krystallisirt aus der Auflösung in luftbeständigen Säulen, welche 6 Aeq. Wasser enthalten und sehr leicht löslich sind.

Schwefligsaure Magnesia. Wird durch Wasser, worin Magnesia suspendirt ist, Schwefligsäuregas geleitet, so resultirt eine Auflösung, aus welcher sich das Salz nach einiger Zeit als amorphes Pulver absetzt. Löst man dasselbe in wässeriger schwefliger Säure und verdunstet man die Lösung über Schwefelsäure, so schiefsen schiefe rhombische Prismen an, welche unangenehm bitter schmecken und an der Luft schnell trübe werden, indem schwefelsaure Magnesia entsteht. Die Zusammensetzung entspricht der Formel: $MgO, SO_2 + 3$ aq. (Muspratt). Mit schwefligsaurem Ammoniumoxyd bildet die schwefligsaure Magnesia ein Dop-

pelsalz, das in glänzenden wenig löslichen Krystallen anschiefst (Fourcroy und Vauquelin).

Unterschwefligsaure Magnesia. Durch Kochen einer Auflösung von schwefligsaurer Magnesia mit Schwefel und Verdunsten der Auflösung über Schwefelsäure erhält man kleine luftbeständige leichtlösliche Krystalle von $MgO, S_2O_2 + 6$ aq. (Herschel, Rammelsberg). Das Salz giebt mit unterschwefligsaurem Kali ein zerfliefsliches Doppelsalz: $MgO, S_2O_2 + KaO, S_2O_2 + 6$ aq.

Kohlensaure Magnesia. Wasserfreie kohlensaure Magnesia: MgO, CO_2 findet sich in der Natur als ein weifses hartes dichtes Mineral von erdigem Bruche (Magnesit), oder seltener in rhomboëdrischen Krystallen, welche denen des kohlensauren Kalkes gleichen. Sie enthält in 100: Magnesia 48,3, Kohlensäure 51,7. Künstlich ist dieselbe noch nicht dargestellt worden. In Verbindung mit Wasser kann das neutrale Salz auf folgende Weise erhalten werden. Man rührt *Magnesia alba* (siehe diese) in Wasser, leitet durch die Flüssigkeit einen Strom Kohlensäuregas, filtrirt von dem ungelöst gebliebenen Antheile ab und lässt die Lösung an der Luft stehen. Es scheiden sich, bei gewöhnlicher Temperatur, warzenförmig gruppirte zarte Nadeln eines Salzes aus, dessen Formel $MgO, CO_2 + 3\,HO$ ist und welches in 100: Magnesia 29,6, Kohlensäure 31,6, Wasser 38,89 enthält. Dies Salz ist die beständigste Verbindung der Kohlensäure mit Magnesia, es bleibt an der Luft unverändert und wird durch kaltes und kochendes Wasser nicht zersetzt. Die Angaben über die leichte Zersetzbarkeit desselben in einigen Lehrbüchern der Chemie beziehen sich auf die unten beschriebene Verbindung mit 5 Aeq. Wasser (Fritzsche).

Dasselbe Salz, nicht wasserfreies Salz in der Aragonitform, wird auch erhalten, wenn man die Auflösung der Magnesia in kohlensäurehaltigem Wasser erhitzt (Fritzsche. Otto). Fällt man ferner die Auflösung von schwefelsaurer Magnesia mit kohlensaurem Natron, wobei die Menge des letzteren und die Temperatur gleichgültig ist, so ändert sich der Niederschlag nach 2 bis 3 Tagen in Krystalle dieses Salzes um, und wird endlich eine Auflösung von Bittersalz durch kohlensaures Kali in der Kälte niedergeschlagen und der Niederschlag durch ein Filter getrennt, so setzt die Flüssigkeit beim längeren Stehenlassen in einer flachen Schale ebenfalls grofse warzenförmige Gruppen von Krystallen dieses Salzes ab.

Lässt man aber diese letztere Flüssigkeit oder die Auflösung der Magnesia in kohlensäurehaltigem Wasser bei Winterkälte in einem leicht bedeckten Gefäfse stehen, so scheiden sich, neben den nadelförmigen Krystallen des Salzes mit 3 Aeq. Wasser, auch tafelförmige Krystalle aus, deren Formel: MgO, CO_2 + 5 H_2O ist (Fritzsche, Otto). Diese verwittern allmälig an der Luft, indem sie sich durch Verlust von 2 Aeq. Wasser in die vorige Verbindung umändern. Wenn man diese Krystalle unter Wasser längere Zeit auf 50° C. erhitzt oder in einer Glasröhre dem Sonnenlichte aussetzt, erfolgt dieselbe Umänderung, auch wenn man sie in Wasser kocht, bis sie undurchsichtig werden, und dann ruhig stehen lässt. Durch anhaltendes Kochen in Wasser entsteht aus denselben *Magnesia alba* (?) (Fritzsche).

Magnesia alba. (*Magnesia salis amari, Magnesia carbonica* der Officinen.) Das in den Officinen vorkommende, aus sehr leichten und blendend weifsen vierseitigen Stücken bestehende Präparat, welches zerrieben ein äufserst lockeres Pulver giebt, wird in chemischen Fabriken durch Fällen einer Lösung von Bittersalz oder einer andern auflöslichen Magnesiaverbindung (z. B. des Chlormagnesiums in der Mutterlauge der Salinen) mittelst kohlensauren Natrons oder Kalis erhalten. Die Handgriffe, durch welche man dem Niederschlage die äufserst lockere Beschaffenheit ertheilt, werden von den meisten Fabriken geheim gehalten. Indess scheint man die Fällung aus concentrirten Lösungen kalt vorzunehmen und dann den Niederschlag zu kochen. (Nach Berzelius soll man im Gegentheil aus sehr verdünnten Auflösungen bei Siedhitze fällen.) In Bilin dampft man eine Quelle, welche Bittersalz, und eine andere, welche kohlensaures Natron enthält, bis zu einem bestimmten Punkte ab und mischt die Auflösungen mit einander (Mitscherlich). Die Vorschriften der Pharmacopoeen, nach denen die Lösung von Bittersalz kochend durch die Lösung des kohlensauren Alkalis gefällt, und gewöhnlich auch noch der Niederschlag in der Flüssigkeit gekocht werden soll, liefern nicht das lockere leichte Präparat, wie es aus den Fabriken in den Handel kommt, sondern ein schweres körniges Pulver. Betrachtet man dies unter dem Mikroskope, so erscheint es aus durchsichtigen Körnern bestehend, ähnlich den Amylumkörnern, während die leichte *Magnesia alba* der Fabriken, unter dem Mikroskope, durchsichtige säulenförmige Krystalle und Krystallbruchstücke darstellt (Otto). Die Zusammensetzung beider scheint aber nicht verschieden zu sein.

Die *Magnesia alba* besteht immer aus kohlensaurer Magnesia und Magnesiahydrat. Es ist oben bei der kohlensauren Magnesia erwähnt worden, dass man durch Fällen einer Bittersalzlösung mit kohlensaurem Kali oder Natron und mehrtägiges Stehenlassen des Niederschlages unter der Flüssigkeit, das Salz: MgO, CO_2 + 3 aq. erhalte. Kocht man die Flüssigkeit mit dem Niederschlage, oder fällt man heifs und kocht, so entweicht Kohlensäure, und der Niederschlag enthält dann Magnesiahydrat und zwar um so mehr, je länger das Kochen fortgesetzt wurde. Fritzsche erhielt auf diese Weise körnige Niederschläge, welche nach den Formeln: 4 (MgO, CO_2, HO) + MgO, HO; — 3(MgO,CO_2, HO) + MgO, HO; — 2 (MgO, CO_2, HO) + MgO, HO zusammengesetzt waren. Die nach der ersten Formel zusammengesetzte Verbindung ist nach Fritzsche die wahre *Magnesia alba*, weil sie auch durch Kochen des früher erwähnten Salzes: MgO, CO_2 + 5 HO erhalten werden kann, und es bilden sich, nach demselben, durch fortgesetztes Kochen, Niederschläge, welche reicher an Magnesiahydrat sind und von denen die untersuchten wahrscheinlich nur zufällig in die angeführten Formeln passen. Nach Berzelius hat die schwere *Magnesia alba* die Formel 3 (MgO, CO_2, HO) + MgO, HO, wonach sie in 100 enthält: Magnesia 44,75, Kohlensäure 35,77, Wasser 19,48. Da nach dieser Formel auf 1 Aeq. Magnesia 3 Aeq. Kohlensäure und 4 Aeq. Wasser kommen, so ist die *Magnesia alba* von einigen Chemikern auch wohl für eine basisch kohlensaure Magnesia, für dreiviertel kohlensaure Magnesia (*Magnesia subcarbonica*) gehalten worden. Indess findet sich ein solches Verhältniss der Base zur Säure bei keinem andern Kohlensäure-Salze. Dass die leichte *Magnesia alba* der Officinen eine chemische Verbindung sei, dafür spricht wohl mehr als alles Andere die Beschaffenheit, welche dieselbe unter dem Mikroskope zeigt.

Drei Sorten von *Magnesia alba* sind von mir und Laake mit folgenden Resultaten untersucht worden:

	I. Otto.	II. Laake.	III. Laake.	
Magnesia	40,46	41,75	41,25	40,3
Kohlensäure	33,57	33,71	35,55	35,5
Wasser	25,97	24,54	23,20	24,2
	100,00	100,00	100,00	100,0

Nro. I. stammte aus der chemischen Fabrik zu Schönebeck, Nro. II. war als englische Magnesia in den Handel gebracht, Nro. III. nach der Preufsischen Pharmacopoe in der Hofapotheke zu Braunschweig dargestellt und zeigte sich unter dem Mikroskope körnig. Alle drei Sorten enthielten geringe Mengen von Schwefelsäure-Salzen und Chloriden, gaben beim Kochen mit Wasser an dies nichts ab und entwickelten dabei keine Kohlensäure. Sie wurden bei einer Temperatur von ohngefähr 25° C. getrocknet, da bei einem Versuche, dieselbe im trocknen Luftstrome bei 50° C. zu trocknen, schon Kohlensäure entwich (Laake). Auf keine derselben passen die Formeln, welche Fritzsche und Berzelius für die *Magnesia alba* aufgestellt haben. Die Wahl bleibt zwischen den Formeln:

1) $4\ MgO, 3\ CO_2, 5\ HO = 3\ (MgO, CO_2, HO) + MgO, 2\ HO$;
2) $4\ MgO, 3\ CO_2, 6\ HO = 3\ (MgO, CO_2, HO) + MgO, 3\ HO$;
3) $5\ MgO, 4\ CO_2, 6\ HO = 4\ (MgO, CO_2, HO) + MgO, 2\ HO$;
4) $5\ MgO, 4\ CO_2, 7\ HO = 4\ (MgO, CO_2, HO) + MgO, 3\ HO$.

Sie verlangen:

	1)	2)	3)	4)
Magnesia	42,61	40,73	42,05	40,56
Kohlensäure	34,04	32,68	35,98	34,71
Wasser	23,20	26,59	21,97	24,73
	100,00	100,00	100,00	100,00

Die letzte Formel: $4\ (MgO, CO_2, HO) + MgO, 3\ HO$ möchte den Vorzug verdienen; sie stimmt nach Erwägung der Umstände, welche auf das Resultat der Analysen Einfluss haben mussten, sehr gut.

Die *Magnesia alba* ist im Wasser höchst wenig auflöslich, sie bedarf nach Fyfe 2500 Thle. kaltes und 9000 Thle. kochendes Wasser zur Auflösung. Kohlensäure enthaltendes Wasser löst mehr davon auf, und vielleicht zeigt deshalb kaltes Wasser eine stärkere Auflösungsfähigkeit als heifses Wasser. Schon bei gelindem Glühen entweichen Wasser und Kohlensäure vollständig aus derselben und es bleibt Magnesia zurück (*Magnesia usta*, siehe diese). Sie reagirt sehr schwach alkalisch. Verdünnte Salzsäure löst sie leicht unter starkem Aufbrausen auf; Flocken von Kieselsäure bleiben gewöhnlich zurück; Ferricyankalium darf diese Lösung nicht stark blau färben (Eisenoxydul); Chlorbarium dieselbe nicht sehr stark trüben (Schwefelsäure-Salze). Mit Ueberschuss von Salzsäure versetzt und mit Ammoniak neutralisirt darf in derselben oxalsaures Kali keine starke Trübung hervorbringen (Kalk; es kommt eine äufserst kalkhaltige Magnesia aus England in den

Handel!); geglüht darf der Rückstand (*Magnesia usta*) nicht sehr stark alkalisch reagiren (Alkalien, auch Kalk).

Kohlensaure Kali-Magnesia. Man erhält dies Doppelsalz durch Vermischen einer Auflösung von salpetersaurer Magnesia oder von Chlormagnesium mit einem Ueberschusse einer Auflösung von zweifach kohlensaurem Kali und Stehenlassen der Flüssigkeit. Nach einigen Tagen scheidet es sich in grofsen Krystallen aus (Berzelius). Diese sind geschmaklos, in Wasser unlöslich, werden aber dadurch allmälig zersetzt, indem bei gewöhnlicher Temperatur die oben erwähnte kohlensaure Magnesia: $MgO, CO_2 + 3\,HO$ daraus abgeschieden wird. Die Bestandtheile des Salzes sind: 1 Aeq. Kali, 2 Aeq. Magnesia, 4 Aeq. Kohlensäure und 9 Aeq. Wasser. Es ist hiernach kohlensaure Magnesia mit 3 Aeq. Wasser, in welcher 1 Aeq. Magnesia durch basisches Wasser und 1 Aeq. Halhydratwasser durch kohlensaures Kali vertreten ist (Graham):

$$MgO, CO_2, HO + 2\,HO$$
$$HO, CO_2, (KaO, CO_2) + 2\,HO$$
$$MgO, CO_2, HO + 2\,HO.$$

Oder es ist eine Verbindung von zweifach kohlensaurem Kali mit kohlensaurer Magnesia: $KaO, 2\,CO_2, 3\,HO + 2\,(MgO, CO_2, 3\,HO)$. Bei 100° C. verliert das Salz 8 Aeq. Wasser, hält dann also nur das basische Wasser zurück.

Kohlensaure Natron-Magnesia. Dies Doppelsalz kann wie das analoge Kalisalz erhalten werden. Es widersteht der zersetzenden Einwirkung des Wassers besser als dieses. Fällt man die Auflösung eines Magnesiasalzes in der Siedhitze mit einem Ueberschusse von kohlensaurem Natron, so hält der Niederschlag Natron zurück und in der Flüssigkeit bleibt Magnesia, wegen der Bildung von Doppelsalzen (Mosander).

Kohlensaure Ammoniumoxyd-Magnesia. Durch Vermischen einer Auflösung von *Magnesia alba* in kohlensäurehaltigem Wasser mit einer Auflösung des gewöhnlichen kohlensauren Ammoniaks erhielt Favre Krystalle dieses Doppelsalzes, welche der Formel: $AmO, CO_2 + MgO, CO_2 + 4\,aq.$ entsprechen. Wird zu Bittersalzlösung eine Auflösung von kohlensaurem Ammoniak gegeben, so scheiden sich, nach ohngefähr 12 Stunden, Krystalle von gleicher Zusammensetzung aus.

Kohlensaure Kalk-Magnesia (Bitterspath, Dolomit. Magnesiakalkstein, Bitterkalk). Verbindungen und Gemenge von kohlensaurer Magnesia und kohlensaurem Kalke

finden sich in der Natur sehr verbreitet. Die krystallisirte Verbindung, welche gleiche Aequivalente der beiden Salze enthält, hat die Form des Kalkspaths und wird Bitterspath genannt. Der körnige und dichte Dolomit dienen als Baustein, und einige Arten werden zur Darstellung von hydraulischem Mörtel benutzt. Der Magnesiakalkstein löst sich in Kohlensäure enthaltendem Wasser nicht so leicht auf, als der Kalkstein. Ist daher Magnesiakalkstein dem Kalksteine beigemengt und wirkt kohlensäurehaltiges Wasser auf das Gemenge, so löst sich der letztere vorzugsweise auf, und es bleibt der erstere als eine poröse Masse zurück. In dieser Gestalt wird der Magnesiakalkstein bisweilen in der Natur angetroffen.

Salpetersaure Magnesia: MgO, NO_5, ist höchst zerfliefslich und deshalb sehr schwierig darzustellen. Die Krystalle enthalten 6 Aeq. Wasser, sie schmelzen leicht in dem Krystallwasser und entlassen 5 Aeq. Wasser in mäfsig hoher Temperatur. Das dann zurückbleibende, 1 Aeq. Wasser enthaltende Salz kann, ohne Zersetzung zu erleiden, geschmolzen werden, aber bei stärkerem Erhitzen verliert es sowohl das Wasser als auch die Salpetersäure, und es bleibt reine Magnesia zurück. Es scheint, dass dies eine Aequivalent Wasser zur Existenz des Salzes und aller anderen Salpetersäure-Salze der zur Magnesiagruppe gehörenden Oxyde nothwendig erforderlich sei. Salpetersaures Kali mit der salpetersauren Magnesia erhitzt, ist nicht im Stande, dies Wasser zu deplaciren. Die salpetersaure Magnesia löst sich sehr leicht auf in Alkohol und bildet damit ein Alkoholat (Graham). Es gelang Graham nicht, irgend ein Doppelsalz mit der salpetersauren Magnesia darzustellen.

Salpetrigsaure Magnesia ist zerfliefslich.

Chlorsaure Magnesia. Die durch Vermischen der Auflösung von chlorsaurem Baryt und schwefelsaurer Magnesia erhaltene Auflösung von chlorsaurer Magnesia giebt beim Eindampfen über Schwefelsäure eine krystallinischblättrige zerfliefsliche, auch in Alkohol leicht lösliche Salzmasse von $MgO, ClO_5 + 6$ aq., die beim Erhitzen schmilzt, dann Wasser, Sauerstoff und Chlor entwickelt mit Hinterlassung von Magnesia und Chlormagnesium (Wächter).

Ueberchlorsaure Magnesia. Krystallisirt, nach Serullas, in langen Säulen, welche zerfliefslich und in Alkohol löslich sind.

Unterchlorigsaure Magnesia entsteht neben Chlormagnesium, wenn man Chlorgas durch Wasser leitet, worin Mag-

nesia suspendirt ist. Die Flüssigkeit hat die Eigenschaft einer Bleichflüssigkeit.

Bromsaure Magnesia. In Wasser leicht löslich. Die durch Auflösen von Magnesia in wässeriger Bromsäure erhaltene Auflösung giebt beim Verdampfen Octaëder von $MgO, BrO_5 + 6$ aq. Diese schmelzen beim Erwärmen in dem Krystallwasser, entlassen dasselbe bei 200° C., wonach das rückständige Salz in höherer Temperatur Brom und Sauerstoff ausgiebt, so dass Magnesia bleibt.

Jodsaure Magnesia. Kohlensaure und gebrannte Magnesia werden von Jodsäure gelöst; die Auflösung giebt beim Verdampfen das neutrale Salz mit 4 Aeq. Wasser: $MgO, JO_5 + 4HO$. Von diesen 4 Aeq. Wasser werden $3^5/_6$ Aeq. zwischen 100 und 150° C. abgehen, das letzte $^1/_6$ erst bei 210 bis 220° C. Das auf 250° C. erhitzte Salz ist sehr schwerlöslich geworden (Millon).

Unterphosphorsaure Magnesia. Man erhält eine Auflösung des Salzes, wenn unterphosphorigsaurer Kalk und oxalsaure Magnesia längere Zeit mit Wasser gekocht werden. Die Auflösung giebt beim Verdampfen Krystalle, welche 8 Aeq. Wasser enthalten ($MgO, PO + 8$ aq.). Sie verwittern in trockener Luft (H. Rose).

Phosphorigsaure Magnesia. In Wasser schwierig lösliches Salz, das als Krystallrinde ($2MgOHO, PO_3 + 2$ aq.) erhalten, wird, wenn man verdünnte wässerige phosphorige Säure mit *Magnesia alba* kocht und die Auflösung im Vacuo über Schwefelsäure verdunsten lässt (H. Rose). Es giebt beim Erhitzen Wasser, dann Wasserstoffgas, hierauf phosphorhaltiges Wasserstoffgas und verwandelt sich unter lebhafter Feuererscheinung in Paraphosphorsäure-Salze.

Phosphorsaure Magnesia. Wenn man kalte Auflösungen von gewöhnlichem phosphorsauren Natron und von schwefelsaurer Magnesia vermischt, so scheidet sich daraus innerhalb 24 Stunden ein Salz in büschelförmig vereinigten zarten Prismen ab, welche in trockener Luft verwittern und in Wasser schwer löslich sind. Die Zusammensetzung dieses Salzes ist von Graham sorgfältig ermittelt worden, sie wird durch die Formel $HO, 2MgO, PO_5 + 2HO + 12HO$ ausgedrückt. Bei 100° C. entlässt es 8 Aeq. Wasser, weshalb ihm Schaffner die Formel: $2MgOHO, PO_5 + 6HO + 8$ aq. giebt. Wie schon Riffault beobachtet hat, wird es durch Kochen mit Wasser zerlegt, in ein unlösliches basisches Salz und in ein auflösliches saures Salz (freie Säure, Rammelsberg). Schaffner fand das basische Salz nach der For-

mel: $3\,MgO, {}_cPO_5 + 2\,HO + 5$ aq. zusammengesetzt, Rammelsberg nach der Formel: $3\,MgO, {}_cPO_5 + 5$ aq. Die letzte Zusammensetzung hat nach Graham auch der bei 100° getrocknete Niederschlag, welcher durch Fällen einer Magnesiasalzlösung mit einer Auflösung von basischem phosphorsauren Alkali erhalten wird.

Wenn man flüssige magnesiahaltige Phosphorsäure eindampft, zuletzt in einer Platinschale, so trübt sie sich bei ohngefähr 315° C., indem alle Magnesia in Verbindung mit Phosphorsäure ausgeschieden wird. Das ausgeschiedene Salz ist in Wasser und kalter Phosphorsäure vollkommen unlöslich, daher leicht von der Phosphorsäure zu trennen; es stellt ausgewaschen ein schneeweifses Pulver dar, das kein Wasser enthält, wenn es bei 100° C. getrocknet wurde. Magnesia und Phosphorsäure finden sich darin, nach Gregory, seinem Entdecker, in dem auffallenden und anomalen Verhältnisse von 2 Aeq. der ersten und 3 Aeq. der letzten ($2\,MgO, 3\,PO_5$). Es muss daher ein Metaphosphorsäure-Salz sein, worin ein Antheil Phosphorsäure als Paarling enthalten. Gregory schlägt vor, die Bildung dieses Salzes zur Befreiung der Phosphorsäure aus Knochen von der darin immer vorkommenden Magnesia zu benutzen (Ann. d. Chem. u. Pharm. 1845. 54. S. 94 u. f.).

Phosphorsaure Magnesia findet sich in beträchtlicher Menge in den Samen der Cerealien.

Phosphorsaure Ammoniumoxyd-Magnesia, gewöhnlich phosphorsaure Ammoniak-Magnesia genannt, ist der bekannte krystallinische Niederschlag, welcher entsteht, wenn man die angesäuerte Auflösung eines Magnesiasalzes mit der Auflösung eines dreibasischen Phosphorsäure-Salzes vermischt und dann Ammoniakflüssigkeit im Ueberschusse zufügt. Er ist in Flüssigkeiten, welche freies Ammoniak enthalten, sehr wenig löslich (Seite 281), weshalb phosphorsaures Natron in Verbindung mit Ammoniakflüssigkeit ein höchst empfindliches Reagens auf Magnesia abgiebt, und umgekehrt auch eine Auflösung von Chlorammonium-Magnesium zur Erkennung und zur Bestimmung der Phosphorsäure benutzt werden kann. Hierbei ist stets erforderlich, dass alle durch Ammoniak fällbaren Basen, vorher durch Ammoniak, und der Kalk durch oxalsaures Kali entfernt wurden. Reines Wasser löst das Salz in geringer Menge auf, so dass der Niederschlag nur mit ammoniakhaltigem Wasser ausgewaschen werden darf; Säuren lösen es sehr leicht auf. Beim Erhitzen entweichen Ammoniak und Wasser, und es bleibt paraphosphorsaure Magnesia zurück, welche in 100:

Magnesia 36,67, Phosphorsäure 63,33 enthält. Bei einem bestimmten Grade der Erhitzung zeigt sich lebhaftes Erglühen.

Die Verbindung ist ein dreibasisches Phosphorsäure-Salz. Von den 3 Aeq. Base ist 1 Aeq. Ammoniumoxyd und 2 Aeq. sind Magnesia. Der Wassergehalt beträgt nach Graham 12 Aeq., von denen 10 durch gelinde Wärme, ohne dass Ammoniak entweicht, entfernt werden können. Die Formel ist daher $H_4NO\ 2MgO, {}_cPO_5 + 2HO + 10HO$. In 100: Magnesia 16,75, Phosphorsäure 28,91, Ammoniumoxyd 10,59 (Ammoniak 6,56, Wasser 4,03), Wasser 43,75. Wach und ich haben in dem Salze 13 Aeq. Wasser gefunden. — Die phosphorsaure Ammoniak-Magnesia bildet häufig die oft grofsen Concretionen, welche im Körper der körnerfressenden Thiere angetroffen werden; auch Harnsteine der Menschen bestehen bisweilen aus dieser Verbindung.

Phosphorsaures Magnesia-Ammoniumoxyd: $2AmOHO, {}_cPO_5 + 2MgOHO, {}_cPO_5 + 6$ aq. wird nach Berzelius erhalten, wenn man warme und nicht zu verdünnte Auflösungen von schwefelsaurer Magnesia und phosphorsaurem Ammoniumoxyd mit einander vermischt. Es scheidet sich beim Erkalten als ein aus nadelförmigen Krystallen bestehendes Mehl aus.

Borsaure Magnesia. Die Auflösungen der Magnesiasalze werden bei gewöhnlicher Temperatur nicht durch Boraxauflösung gefällt. Erhitzt man eine mit Borax versetzte Auflösung von schwefelsaurer Magnesia, so trübt sie sich und es entsteht ein Niederschlag, der sich beim Erkalten wieder auflöst. Der durch anhaltendes Kochen entstandene, heifs filtrirte, Niederschlag ist nach Rammelsberg: drittel borsaure Magnesia mit 9 Aeq. Wasser ($3MgO, BO_3 + 9$ aq.). Wöhler erhielt das neutrale Salz krystallisirt, indem er gemischte Auflösungen von schwefelsaurer Magnesia und Borax bis zum Sieden erhitzte und die Flüssigkeit einige Zeit über dem entstandenen Niederschlage wenige Grade über 0^o stehen liefs. Der Niederschlag löste sich wieder auf und es entstanden an den Wänden des Gefäfses durchscheinende glänzende harte Krystallnadeln, welche sehr einem Minerale glichen. Die Krystalle waren unlöslich in kaltem und heifsem Wasser, verloren beim Erhitzen 58,4 Proc. oder 8 Aeq. Wasser und hinterliefsen eine Verbindung von gleichen Aequivalenten Magnesia und Borsäure: MgO, BO_3. Nachdem sich das neutrale Salz abgeschieden hatte, entstanden in der Flüssigkeit grofse Krystalle eines Borsäure-Doppelsalzes von Natron und Magnesia, welche 52,5 Prc. Wasser enthielten, die aber nicht weiter untersucht wurden.

Kocht man Borsäurelösung mit *Magnesia alba* oder Magnesiahydrat, so entsteht eine alkalisch reagirende Auflösung, welche beim Verdunsten ein körnig krystallinisches Salz liefert, das nach Rammelsberg dreifach borsaure Magnesia mit 8 Aeq. Wasser ist ($MgO, 3BO_3 + 8$ aq.). Es löst sich so träge im Wasser, dass es unlöslich erscheint. Auf gleiche Weise kann bei Ueberschuss von Borsäure ein sechsfach saures Salz mit 18 Aeq. Wasser ($MgO, 6BO_3 + 18$ aq.) erhalten werden.

Das Mineral Boracit, welches in Würfeln und den daraus abzuleitenden Formen krystallisirt, ist eine wasserfreie Verbindung von Magnesia und Borsäure in dem aufsergewöhnlichen Verhältnisse von 3 Aeq. Magnesia und 4 Aeq. Borsäure: $3\,MgO, 4\,BO_3$ In 100: Magnesia 30,75, Borsäure 69,25; es findet sich immer in einzelnen Krystallen in Gyps eingewachsen, besonders bei Lüneburg. Durch Erwärmen werden die Krystalle elektrisch, in starker Hitze schmelzen sie.

Das sehr seltene Mineral Hydroboracit ist nach Hess eine Verbindung von borsaurem Kalk und borsaurer Magnesia, in welcher Säure und Base in dem Verhältnisse wie im Boracit zu einander stehen und welche 18 Aeq. Wasser enthält.

Magnesiasilicate. Mit Kieselsäure in verschiedenen Verhältnissen verbunden bildet die Magnesia eine Reihe von Mineralien, deren Formeln die folgenden sind:

Speckstein: MgO, SiO_3 (Berzelius);

Meerschaum: $MgO, SiO_3 + HO$ (Lychnell);

Picrosmin: $3\,MgO, 2\,SiO_3 + HO$ (Berzelius) —; $2\,(3\,MgO. 2\,SiO_3) + 3\,HO$ (Rammelsberg):

Olivin (Chrysolith, Peridot): $\left\{\begin{matrix} MgO \\ FeO \end{matrix}\right\}, SiO_3$;

Serpentin: $3\,(MgO, 2HO) + 2\,(3\,MgO, 2\,SiO_3)$;

Augit (Pyroxène): $3\left\{\begin{matrix} MgO \\ CaO \end{matrix}\right\}, 2\,SiO_3$;

Hornblende (Tremolit, Grammatit, Strahlstein), auch Asbest:

$$CaO, SiO_3 + 3\,MgO, 2\,SiO_3.$$

In diesen Mineralien, besonders in den letzteren, ist oft die Magnesia ganz oder zum Theil vertreten durch Eisenoxydul, welches denselben eine grüne oder schwarze Farbe ertheilt. Schöne Krystalle von Pyroxène finden sich oft in den Hohofenschlacken. Der Serpentin wird leicht durch Säure zerlegt und kann zur Darstellung von Bittersalz benutzt werden.

Anhang zur ersten und zweiten Gruppe der Metalle.

Das Glas.

Wie bei dem Kali und dem Natron angeführt worden ist, nehmen die Alkalisilicate beim Erstarren niemals eine krystallinische Structur an, mag man sie nach dem Schmelzen langsam oder schnell abkühlen. Sie zeigen stets den Zustand, welchen man den glasartigen nennt, für welchen nämlich das gewöhnliche Glas als Vergleichungsmittel gebraucht wird. Die Kalksilicate: 3 CaO, 2 SiO_3 und CaO, SiO_3 bilden beim Erstarren nach dem Schmelzen eine krystallinische Masse; die an Kieselsäure reicheren geben ein blasiges Glas; die Magnesia- und Thonerde-Silicate sind höchst schwierig schmelzbar; die Silicate von Eisenoxydul und Manganoxydul schmelzen sehr leicht und erstarren zu krystallinischen Massen; ebenso verhält sich das Bleioxyddrittelsilicat: (3 PbO, SiO_3). Die Bleioxydsilicate der Formeln: 3 PbO, 2 SiO_3, PbO, SiO_3 und PbO, 2 SiO_3 schmelzen ebenfalls sehr leicht, geben aber, wie die Alkalisilicate, beim Erstarren niemals eine krystallinische, sondern stets eine glasige Masse.

Die Silicate einer Base, das heifst, die nach Aequivalenten zusammengesetzten Verbindungen, lassen sich meist nur durch Zusammenschmelzen der entsprechenden Gewichtsmengen der Kieselsäure und Base erhalten, besonders wenn dieselben schmelzbar sind, wie die Alkalisilicate, weil sich in denselben beim Schmelzen nicht allein Kieselsäure, sondern auch die schmelzbare Base auflöst. Mit den Doppelsilicaten von Alkalien und einer andern Base verhält es sich ganz ähnlich; es lassen sich nämlich die Alkalisilicate mit anderen Silicaten in sehr abwechselnden Verhältnissen zusammmenschmelzen, und diese geschmolzenen Massen können nicht allein Kieselsäure, sondern auch noch andere Basen, so namentlich Metalloxyde, auflösen, von denen einige, so z. B. Manganoxyd, Eisenoxydul, Chromoxyd, die Kupferoxyde, denselben eine Färbung ertheilen. Schmilzt man die krystallisirbaren Silicate mit Alkalisilicaten, so werden jene der Fähigkeit zu krystallisiren durch diese beraubt, oder es wird doch diese Fähigkeit dadurch im hohen Grade vermindert. Thonerdesilicate vermindern

dieselbe ebenfalls. Wenn man aber Kali- und Natronsilicate lange Zeit hindurch erhitzt, so kann ein Theil des Alkalis sich verflüchtigen, und sind dann andere Basen in der Verbindung enthalten, so nimmt diese beim Abkühlen eine krystallinische Structur an.

Die Alcalisilicate, selbst die an Kieselsäure sehr reichen, werden vom Wasser aufgelöst und durch Säuren sehr leicht zersetzt; die Silicate anderer Basen können ebenfalls der Einwirkung stärkerer Säuren nicht widerstehen. Anders verhält es sich mit den Silicaten, welche mehrere Basen enthalten; sie sind weit beständiger und werden unter gewissen Umständen weder vom Wasser noch von den gewöhnlichen Säuren angegriffen.

Das gewöhnliche Glas, dieses unschätzbare Material, dessen hoher Werth eben sowohl durch seine Eigenschaft, den gewöhnlichen Auflösungsmitteln zu widerstehen, als durch seine ausgezeichneten physikalischen Eigenschaften bedingt wird, besteht nun im Wesentlichen aus Doppelsilicaten, nämlich aus kieselsaurem Kali oder Natron, verbunden mit kieselsaurem Kalke oder Bleioxyd, wozu noch, besonders in dem gewönlichen Flaschenglase, Silicate von Thonerde und Eisenoxydul kommen. Es war daher die Ansicht, welche man bis vor nicht langer Zeit hegte, dass das Glas im Wesentlichen ein Alkalisilicat sei, eine ganz irrige. Die Alkalisilicate des Glases bedingen vorzugsweise den glasigen Zustand, die Beständigkeit des Glases aber wird nur durch die gleichzeitige Anwesenheit anderer Silicate herbeigeführt.

Obgleich mehrere der Basen in dem Glase durch einander vertreten werden können, z. B. das Kali durch Natron, der Kalk durch Bleioxyd, Eisenoxydul, Magnesia, Baryt, so werden doch die Eigenschaften des Glases durch das Vorhandensein der einen oder andern Base manchfaltig abgeändert, und ebenso hat auch das Verhältniss der Kieselsäure zu den Basen einen grofsen Einfluss auf die Beschaffenheit desselben. Je reicher im Allgemeinen das Glas an Kieselsäure ist, oder wie man gewöhnlich sagt, je gröfser der Sauerstoffgehalt der Kieselsäure im Verhältnisse zum Sauerstoffgehalte der Basen ist, desto strengflüssiger zeigt sich dasselbe und desto besser widersteht es der Einwirkung von Säuren. Am häufigsten scheint im guten Glase der Sauerstoff der Kieselsäure zu dem Sauerstoff der Basen im Verhältnisse von 6 : 1 zu stehen, oder scheint doch ein nahekommendes Verhältniss stattzufinden.

Bleioxyd enthaltendes Glas besitzt einen ausgezeichneten Glanz, eine düstere Farbe und ein bedeutendes specifisches Ge-

wicht, ist leicht schmelzbar und wird leicht von Säuren angegriffen. Natronglas zeigt eine eigenthümliche bläuliche Färbung und ist leichter schmelzbar als Kaliglas. Ein vermehrter Zusatz von Kalk, um Alkali zu sparen, macht, dass das geschmolzene Glas, besonders das natronhaltige, rascher erstarrt, sich also schwieriger verarbeiten läst; es greift die Schmelztiegel stark an und wird leicht blasig. Eisenoxydul ertheilt dem Glase eine grüne Farbe (Bouteillenglas); Eisenoxyd eine gelbe Farbe. Eine Quantität Eisen, welche als Oxydul das Glas sehr bemerkbar grün färbt, ertheilt als Oxyd demselben eine kaum wahrnehmbare gelbe Farbe. Man kann deshalb selbst aus Materialien, welche etwas Eisen enthalten, ziemlich farbloses Glas darstellen, wenn man nur dahin sieht, dass das Eisen vollständig in Oxyd verwandelt wird, und man setzt aus diesem Grunde einem geschmolzenen durch Eisenoxydul gefärbten Glase, oxydirende Substanzen, z. B. Salpeter, arsenige Säure und am häufigsten Braunstein (der deshalb auch wohl Glasseife und *Magnesia vitriariorum* genannt wird), hinzu, wodurch das Eisenoxydul in das sehr wenig färbende Eisenoxyd umgeändert wird. Von dem Braunstein (Mangansuperoxyd) darf indess nicht mehr genommen werden, als von dem Eisenoxydul zu Manganoxydul desoxydirt werden kann, weil Manganoxydul das Glas nicht färbt, das Manganoxyd aber, welches bei einem Ueberschusse von Braunstein im Glase bleiben würde, demselben eine Amethystfarbe ertheilt. Schwefelkalium und Schwefelnatrium färben das Glas, je nach ihrer Menge, grünlich, gelbbraun oder dunkelbraun, machen es in der Hitze leicht flüssig, aber beim Abkühlen schnell erstarrend. Auch Kohle färbt das Glas braun.

Man unterscheidet gewöhnlich folgende Glasarten nach ihrer technischen Bestimmung, zu der die Zusammensetzung in einer gewissen Beziehung steht (Knapp, Lehrbuch der chemischen Technologie).

A. Hohlglas, worunter man Glas versteht, was zu Gefäſsen verarbeitet wird *). Nach der Reinheit der Massen hat man die folgenden Arten:

a) Gemeines Flaschenglas enthält die Basen: Kali oder Natron, Kalk (Magnesia), Thonerde, Eisenoxyd;

*) Nach dem herrschenden Sprachgebrauche ist das bleihaltige Glas, welches zu ähnlichem Zwecke verwandt wird, hierin nicht einbegriffen (a. a. O.).

b) Glas zu Arzneiflaschen enthält weniger Eisenoxyd und Thonerde als das vorige;

c) Weifses Hohlglas zu Flaschen und Trinkgläsern, Röhren, auch zu geschliffenen Gefäfsen, Crownglas, enthält die Basen Kali und Natron oder Kalk.

B. Fensterglas enthält die Basen Kali oder Natron, Kalk, Thonerde und gröfsere oder geringen Spuren von Eisenoxyd (weifses, halbweifses Glas u. s. w.).

C. Spiegelglas enthält die Basen Natron oder Kali, Kalk und wenig Thonerde. Von dem vorigen nur durch gröfsere Reinheit unterschieden, und im Allgemeinen mit dem weifsen Hohlglase übereinstimmend.

D. Krystallglas. Klingglas; enthält die Base Kali und Bleioxyd; wird zu Hohlglas verarbeitet und zu geschliffenen Sachen.

E. Flintglas, Masse der optischen Gläser, enthält die Basen Kali und Bleioxyd, ist reicher an Bleioxyd als das vorige. Auch Borsäure kommt in einigen Sorten vor.

F. Strass, Masse der nachgeahmten Edelsteine, enthält die Basen Kali und Bleioxyd, ist noch reicher an Bleioxyd als das Flintglas. Die Glasflüsse der Porzellanmaler und Glasmaler reihen sich hier an.

Die Materialien zur Fabrikation des Glases sind nach der gröfseren oder geringeren Farblosigkeit, welche dasselbe zeigen soll, verschieden. Für völlig farbloses Glas müssen dieselben völlig frei von färbenden Substanzen, namentlich frei von Eisen sein.

Die Kieselsäure des Glases liefert Bergkrystall: Quarz und Feuerstein, die man glühend in Wasser wirft, um sie leichter pulverisiren zu können; ferner Sand, welcher vor der Anwendung, wenn nöthig, zur Entfernung von Eisenoxyd mit Salzsäure behandelt werden muss.

Die Alkalien werden als Kohlensäure-Salze dem Glassatze zugesetzt. Bei dem Erhitzen und Schmelzen desselben treibt die fein vertheilte Kieselsäure die Kohlensäure aus, und deren vollständige Entfernung aus der etwas zähflüssigen Glasmasse, welche die Bedingung zur Erhaltung eines blasenfreien Glases ist, muss durch anhaltendes Schmelzen bewerkstelligt werden. Für die ausgezeichneten Glassorten benutzt man gereinigtes kohlensaures Kali und Natron (gereinigte Pottasche und gereinigte Soda), für minder ausgezeichnete: Pottasche und weniger reines kohlensaures Natron. Die Anwendung dieser, Schwefelsäure-Salze und Chlo-

ride enthaltenden Materialien zur Glasbereitung gründet sich auf die Unlöslichkeit der Schwefelsäure-Salze und Chloride in dem Glase; diese schwimmen auf dem geschmolzenen Glase und können deshalb leicht abgenommen werden (Glasgalle). Zu ordinairem Glase wendet man Holzasche, Seifensiederäscher, Seifensiederfluss und Soda an. Ob man kohlensaures Kali und Pottasche oder kohlensaures Natron und Soda zur Glasfabrikation benutzt, hängt im Allgemeinen von dem Preise dieser Substanzen ab. In Frankreich, wo die Pottasche viel theurer ist als bei uns, wird fast ausschliefslich Natronglas bereitet, das böhmische weifse Glas ist meist Kaliglas. Da unter Mitwirkung von Kohle die Kieselsäure im Stande ist, beim Schmelzen die Schwefelsäure von den schwefelsauren Alkalien abzuscheiden und sich mit dem Alkali derselben zu verbinden, indem aus der Schwefelsäure und Kohle schweflige Säure und Kohlensäure entstehen, welche entweichen, so wendet man in neuerer Zeit auch beträchtliche Mengen von Glaubersalz (schwefelsaurem Natron) zur Glasfabrikation an. 50 trockenes Glaubersalz erfordern ohngefähr 4 Kohle zur Zersetzung; wendet man zu viel Kohle an, so wird das Glas braun gefärbt. Der Kalk wird entweder im gebrannten, zu Hydrat gelöschten Zustande oder als kohlensaurer Kalk (z. B. Kreide) angewandt; das Bleioxyd bringt man durch Mennige, kohlensaures Bleioxyd, Massicot oder Bleiglätte in das Glas.

Die Zusammensetzung mancher in der Natur vorkommenden Silicate nähert sich der Zusammensetzung des gewöhnlichen Flaschenglases so sehr, dass dieselben, mit den erforderlichen Zusätzen, zur Glasfabrikation benutzt werden können. Es gehören hierher der Basalt, der Pechstein, der Bimstein, der Feldspath und manche Laven; auch manche Hohofenschlacken können bei der Glasfabrikation in Anwendung kommen.

Sehr gewöhnlich giebt man zu den Glassätzen eine gewisse Masse Glasscherben, welche in hinreichender Menge überall zu haben und auf diese Weise zu verwerthen sind.

Die Materialien zur Glasbereitung (der Glassatz) müssen vor dem Schmelzen vollkommen ausgetrocknet sein; man erhitzt sie auf der Sohle eines Raumes, welcher von dem aus dem Schmelzofen abziehenden glühenden Luftstrome geheizt wird, in einigen Fällen bis zum Zusammensintern (fritten), wodurch eine Verminderung des Volumens und eine anfangende Zersetzung bewirkt wird. Das Schmelzen wird in grofsen Tiegeln von Thon (Glashäfen) vorgenommen, welche man in den Glashütten selbst

anfertigt. Dieselben stehen im Schmelzofen auf Bänken zu beiden Seiten der Feuerung, drei, vier neben einander, und vor einem jeden befindet sich in der Mauer des Ofens eine runde Oeffnung, durch welche der Glasbläser zu demselben gelangen kann. Hat man eine Verunreinigung des Glases beim Schmelzen, durch Asche u. s. w. zu befürchten, wie es namentlich bei Anwendung von Torf und Steinkohlen als Heizmaterial der Fall ist, so steht der Tiegel durch einen röhrenförmigen Ansatz, einen Hals, mit der Oeffnung in der Mauer des Ofens in Verbindung.

Der Glassatz wird durch die Oeffnung, in getheilten Portionen, in die stark angeheizten Häfen eingetragen, bis diese vollständig angefüllt sind; dann giebt man so starkes Feuer (heifs schüren), dass der Inhalt der Tiegel zum Schmelzen kommt und zuletzt möglichst dünnflüssig wird, damit alle Blasen, welche besonders von dem, aus den Kohlensäure-Salzen freigewordenen Kohlensäuregas herrühren, möglichst vollständig entweichen können. Die auf dem geschmolzenen Glase schwimmenden, darin nicht löslichen Verbindungen, namentlich die Schwefelsäure-Salze und Chloride, werden sorgfältig abgenommen; sie geben, wie erwähnt, das Glassalz und die Glasgalle (*fel vitri* der Officinen). Ein nicht unbeträchtlicher Antheil der Chloride entweicht in Dampfgestalt und ebenso ein Theil des Alkalis aus dem Glase selbst (siehe Seite 298), so dass es erforderlich ist, den Schmelzprocess, so viel als thunlich, zu beschleunigen, vorausgesetzt, dass nicht ein Ueberschuss an Alkali zum Glassatze gegeben war. Als Brennmaterial benutzt man Holz, Torf, Steinkohlen. Das Holz muss höchst trocken, besser gedörrt sein, damit es beim Brennen möglichst wenig Rauch giebt und nicht zerspringt. Das Austrocknen des Holzes geschieht hier und da in einem besonderen Behälter von Eisenblech, welcher über dem Schmelzofen steht und durch die Wärme desselben geheizt wird.

Sobald eine herausgenommmene Probe des geschmolzenen Glases vollkommen homogen und frei von Blasen erscheint, kann zum Formen der Gegenstände geschritten werden. Hierzu ist erforderlich, dass das geschmolzene Glas nicht zu dünnflüssig sei, damit es sich leicht in erforderlicher Menge an die in dasselbe getauchte Glasbläserpfeife anhängt. Man mäfsigt daher das Feuer so stark, dass der Inhalt der Tiegel etwas zähflüssig wird (kalt schüren). Die Pfeife ist bei dem Formen des Glases das nöthigste Instrument; sie besteht aus einem eisernen Rohre, das am unteren Ende mit einem Knopfe, oben mit einem Mund-

stücke und mit einer hölzernen Fassung versehen ist. Der Glasbläser taucht den angewärmten Kopf in die Glasmasse und wiederholt, wenn nöthig, dies Eintauchen, bis die erforderliche Menge der Masse an die Pfeife gebracht ist, worauf er unter fortwährendem Drehen, durch Blasen, Schwingen u. s. w. die manchfaltigsten Gegenstände erzeugt. Sobald das Glas an der Pfeife erstarrt, wird es durch Einhalten in die Oeffnung des Ofens wieder erhitzt. Durch Einblasen des Glases in hölzerne angefeuchtete Formen, oder Pressen desselben zwischen Messingformen können Gegenstände von ganz gleicher Gestalt und Gröfse und versehen mit den manchfaltigsten Verzierungen dargestellt werden.

Zur Darstellung von Tafelglas (Spiegelglas, Fensterglas) werden zuerst Cylinder von entsprechender Gröfse gebildet, diese an beiden Enden abgesprengt und abgeschnitten, dann der Länge nach aufgesprengt und endlich in einem besondern Ofen, dem Streck- oder Plättofen auseinandergelegt. Das zu Spiegeln, und zu grofsen Fensterscheiben zu benutzende Tafelglas, wird geschliffen, um demselben eine vollkommen ebene und glänzende Fläche zu geben. Man kittet die Tafeln theils auf eine feststehende horizontale Unterlage, theils in bewegliche flache Kästen, und zwar auf jene die gröfseren, in diese die kleineren Tafeln. Indem man nun fortwährend Sand und Wasser auf die festliegenden Glastafeln bringt, lässt man die in den Kästen befindlichen Tafeln, welche gleichsam als Läufer dienen, unausgesetzt sich über jenen bewegen. Wenn durch groben Sand die stärksten Unebenheiten entfernt sind, wird feiner Sand, dann Smirgel, genommen. Die höchste Politur wird durch Colcothar (Eisenroth, rothem Eisenoxyd) ertheilt, welchen man auf ein hölzernes mit Filz überzogenes und stark beschwertes Polirkissen bringt. Sehr starke schwere Glastafeln werden auf einer bronzenen Platte gegossen und dann ebenfalls, wie angeführt, geschliffen.

Um Glasröhren zu bereiten, bildet der Glasbläser an der Pfeife zuerst eine dickwandige längliche Kugel mit kleiner Höhlung; ein anderer Arbeiter befestigt am unteren Ende dieser Kugel einen starken Glasstab oder einen Eisenstab, an welchem etwas Glas befindlich ist, worauf sich beide langsamen Schrittes von einander entfernen. Die Kugel verdünnt sich in der Mitte, und von beiden Seiten spinnt sich das Glasrohr ab. Während des Ausziehens muss das Rohr fortwährend gedreht werden, und ist die Oeffnung desselben $\frac{1}{3}$ Zoll oder darüber weit, so muss der Glasbläser unausgesetzt in die Pfeife blasen.

Die fertigen Gegenstände müssen in dem Kühlofen, welcher seine Wärme durch die vom Schmelzofen abziehenden heifsen Gasarten erhält, sehr langsam abgekühlt werden. Geschieht dies nicht, so bleibt das Glas in hohem Grade spröde, es zerspringt durch einen geringen Stofs und durch geringen Temperaturwechsel. Nicht gut gekühltes Glas soll dadurch noch verbessert werden können, dass man es in Wasser kocht und darin langsam erkalten lässt. Die Ursache der Sprödigkeit des rasch abgekühlten Glases liegt darin, dass bei dem raschen Abkühlen die Oberfläche des Glases früher erstarrt als die unter derselben liegenden Theilchen. Die erstarrte Oberfläche verhindert, dass die Theilchen der inneren Masse beim Erkalten sich gehörig zusammenziehen konnten; diese hängen widerstrebend, in starker Spannung, mit der Oberfläche zusammen, und eine geringe Verletzung derselben reicht hin, die Zertrümmerung des ganzen Gefäfses in Folge dieser Spannung zu bewirken, wie ein kleiner Schnitt in ein stark aufgespanntes Stück Zeug ein Zerreifsen desselben herbeiführt. Ebenso leicht giebt ein rascher Temperaturwechsel den Impuls zum Aufhören der gezwungenen Lage der Theilchen. Die Sprödigkeit des rasch gekühlten Glases wird gewöhnlich an den sogenannten Glastropfen und den Bologneser Flaschen gezeigt. Die erstern sind Tropfen von geschmolzenem Glase, welche man in kaltes Wasser fallen lässt, und welche dabei eine birnförmige Gestalt mit langem dünnen Schweife annehmen. Bricht man diesen Schweif, welcher zuerst erstarrt, ab, so zerfällt der ganze Tropfen in Staubtheilchen, die mit vieler Kraft umhergeschleudert werden. Die Bologneser Flascher sind kleine Kolben aus sehr dickem Glase, welche nicht in den Kühlofen gebracht werden. Sie können den Stofs eines runden Körpers ertragen; lässt man aber einen eckigen Körper, z. B. einen Splitter von Feuerstein in dieselben fallen, so zerspringen dieselben in mehrere Stücke.

Gutes Glas muss in seiner Masse völlig gleichartig sein, keine Knoten, Streifen (Schliere), Wellen und Blasen zeigen. Die Knoten entstehen durch eingemengte nicht aufgelöste Körper, z. B. durch Stücke Quarz, Thon. Ist die Glasmasse im Glasofen nicht überall von gleichem specifischen Gewichte, oder, was dasselbe ist, von gleicher Zusammensetzung, so kommen in den daraus dargestellten Gegenständen in Folge der verschiedenen lichtbrechenden Kraft, welche die Glasmassen von gleicher Dichtigkeit besitzen, farblose Streifen oder Wellen zum Vorschein, wie sie entstehen beim Vermischen zweier farblosen Flüssigkeiten von ver-

schiedenem specifischen Gewichte, z. B. einer Zuckerlösung mit Wasser. Sehr häufig gehen die Streifen von ungelösten Körpern aus, und sie können, wenn dies färbende Metalloxyde sind, gefärbt erscheinen; ein nicht gelöstes Stück Braunstein z B. erzeugt röthliche Streifen. Von der Tiegelwand aufgelöster Thon kann ebenfalls das Glas streifig machen. Streifiges Glas ist besonders für optische Zwecke nicht brauchbar. Am schwierigsten ist, wegen des grofsen specifischen Gewichts und der leichten Trennung in Silicate von verschiedener Zusammensetzung, das Bleiglas, z. B. das für optische Anwendungen so wichtige Flintglas, frei von Streifen zu erhalten. Blasen im Glase rühren von eingeschlossenen Gasen her und können durch lange genug fortgesetztes Flüssighalten der geschmolzenen Glasmasse vermieden werden. Die Farblosigkeit des Glases wird durch die Reinheit der angewandten Materialien und durch Sorgfalt beim Schmelzen bedingt (siehe oben).

Das specifische Gewicht des Glases ist nach der Zusammensetzung desselben verschieden; es variirt bei dem bleifreien Glase ohngefähr zwischen 2,4 bis 2,7, bei dem bleihaltigen Glase zwischen 3 bis 3,8. Faraday's mit Borsäure bereitetes Flintglas zeigte sogar eine specif. Gew. von 5,44.

Das Glas ist, wie schon früher erwähnt, um so strengflüssiger, je reicher dasselbe an Kieselsäure ist; Kaliglas ist strengflüssiger als Natronglas, Bleiglas ist am leichtflüssigsten. Zu den Verbrennungsröhren für die Elementaranalyse organischer Körper eignet sich das sehr strengflüssige böhmische Kaliglas vortrefflich; zur Bearbeitung vor der Glasbläserlampe dienen die französischen Glasröhren aus Natronglas. Je reicher an Kieselsäure, je strengflüssiger also das Glas ist, desto härter ist es auch; Natronglas ist härter als Kaliglas, widersteht daher besser der Einwirkung von Alkalien und Säuren. Die Güte des zum chemischen Gebrauche bestimmten Glases, in dieser Beziehung, wird auf die Weise geprüft, dass man concentrirte Schwefelsäure oder Königswasser in demselben kocht; nach dem Austrocknen muss das Glas glänzend, wie vorher, nicht matt erscheinen. Die glatte Oberfläche des Glases ist es, welche vorzüglich der Einwirkung der gewöhnlichen Auflösungsmittel ein Hinderniss entgegensetzt; ist diese durch Mattschleifen entfernt, oder hat man das Glas pulverisirt, so wird es von Alkalien und Säuren ziemlich stark, ja selbst von Wasser angegriffen. Der sehr lange fortgesetzten Einwirkung von Lösungen der Alkalien und einiger Salze, z. B. des phosphorsauren

Natrons, widersteht aber auch die glatte und harte Oberfläche des Glases nicht; es wird dasselbe dadurch mit der Zeit trübe und es lösen sich Flittern ab. Eben so zersetzt der unausgesetzte Einfluss der Feuchtigkeit der atmosphärischen Luft mit der Zeit das Glas; es sondern sich in Folge der Entfernung von Alkali feine Schuppen von Kieselsäure ab, welche die Regenbogenfarben zeigen, wie man an den alten Fenstern ärmlicher Wohnungen und der Ställe häufig bemerken kann. Dass beim anhaltenden Erhitzen das Glas ärmer an Alkali wird, ist schon früher angegeben worden. Glas, welches bei dem Formen oft wieder aufgewärmt werden muss, verliert deshalb von seinem Glanze, und bei anhaltender Bearbeitung vor der Lampe wird das Glas, nicht jedes gleich schnell, an der Oberfläche matt, und es sondern sich bisweilen Schuppen von Kieselsäure ab. Bleiglas wird bei nicht vorsichtigem Behandeln vor der Lampe schwarz oder grau gefärbt, in Folge der Reduction des Bleioxyds durch den desoxydirenden Theil der Flamme. Manche Sorten Glas verlieren beim Erhitzen unter gewissen Umständen ihre glasige Beschaffenheit, ihren amorphen Zustand und werden krystallinisch, was unter der Rubrik Réaumur'sches Porzellan weiter besprochen werden soll.

Das Glas ist äufserst dehnbar; es lässt sich zu den dünnsten Fäden ausziehen, welche so elastisch sind, dass aus denselben Gewebe dargestellt werden können. Dünne Glasgefäfse vertragen raschen Temperaturwechsel, dickes Glas zerspringt bei einem solchen und zwar um so leichter, je weniger sorgfältig es bei der Darstellung gekühlt war. Die Ursache des Zerspringens des Glases ist im vierten Theile erörtert worden.

Der Chemiker hat häufig nöthig, die Formen der in den Handel kommenden Glasgefäfse abzuändern; er muss im Stande sein, Glas an der Lampe zu bearbeiten, Glas zu schneiden, zu sprengen und zu durchbohren. Die Hälse von Retorten und Kolben sprengt man mittelst angelegter glühender Eisenringe ab, welche mit einem Stiel versehen sind (Sprengeisen) und welche man von sehr verschiedener Gröfse vorräthig hat. Auch Sprengkohlen kann man zweckmäfsig zum Absprengen benutzen. Man verfertigt dieselben, indem man 1 Thl. *Gummi arabicum* und 1 Thl. *Gummi Tragacanthae* so lange mit 8 Thln. heifsem Wasser stehen lässt, bis sich eine schleimige Masse gebildet hat, hierauf $\frac{1}{6}$ Benzoëharz, in möglichst wenig Alkohol aufgelöst, und so viel höchst fein pulverisirte Laubholzkohle (10—12 Thle.) hinzusetzt, dass eine form-

bare Masse entsteht, aus welcher man Cylinder von der Dicke eines Federkiels bildet, die dann getrocknet werden. Ihre Anwendung geschieht auf folgende Weise: Nachdem man in das zu sprengende Glas, an der betreffenden Stelle, mittelst einer scharfen Feile einen kleinen Einschnitt gemacht hat, hält man die glimmende Spitze der Sprengkohle, in einer geringen Entfernung von dem Einschnitte, nach der Seite hin, nach welcher der Sprung geschehen soll, dicht an's Glas und nähert sich damit dem Schnitte, worauf ein Sprung entsteht, welcher ohngefähr so weit geht, als das Glas erhitzt worden ist; vor diesen Sprung hält man dann wieder die Kohle, wodurch dieser sich vergröfsert, und so fährt man fort, bis man am Ziele ist. Uebung verschafft bald die nöthige Fertigkeit. Um Glasröhren zu zertheilen, macht man mittelst einer nassen scharfen dreikantigen Feile, oder mittelst einer schartigen Stahlklinge an einer Stelle einen Einschnitt, je nach der Dicke der Glaswand und der Dicke der Röhre von verschiedener Tiefe, und zerbricht dieselbe dann, indem man sie mit beiden Händen so fasst, dass die beiden Daumen dem Einschnitte gegenüber an der Röhre fest anliegen und indem man zugleich etwas zieht. Das Durchbohren von Glas geschieht auf folgende Weise: Man betupft die zu durchbohrende Stelle mit einem Tropfen einer Auflösung von Campher in Terpentinöl, gräbt mittelst der Spitze einer sehr harten dreieckigen Feile unter fortwährendem Befeuchten mit der Campherlösung in das Glas, bis eine Oeffnung entsteht, welche man dann durch eine runde, mit der erwähnten Auflösung benässte Feile beliebig erweitert. Uhrgläser, in der Mitte mit einer Oeffnung versehen, in welche man die Spitze eines kleinen Trichters stecken kann, eignen sich vortrefflich zum Bedecken von Tiegeln, in welchen die durch Schmelzen mit kohlensauren Alkalien aufgeschlossenen Silicate in Salzsäure aufzulösen sind. Indem man durch den kleinen Trichter die Säure allmälig zugiefst, wird jedes Verspritzen von Flüssigkeit verhindert.

Noch mögen die Resultate der Analysen einiger Glassorten und einige Vorschriften zu Glassätzen hier einen Platz finden. Indess ist zu bemerken, dass man die letzteren am besten aus den Resultaten der Analysen ableiten wird, da man sich auf die in den Glashütten gemachten Angaben nicht immer verlassen kann. Dass zu den Glassätzen eine gröfsere Menge von Alkali genommen werden muss, als die Analyse eines Glases zeigt, ergiebt sich aus dem früher mitgetheilten Umstande, dass während des Schmelzens ein Theil des Alkalis sich verflüchtigt.

I. Weifses bleifreies Glas.

	1	2	3	4	5	6	7	8
Kieselsäure	75,8	74,0	71,7	72,0	69,2	68,6	62,8	69,6
Kali	—	18,5	12,7	—	15,8	6,9	22,1	—
Natron	17,6	—	2,5	17,0	3,0	8,1	—	15,2
Kalk	3,8	7,2	10,3	6,4	7,6	11,0	12,5	13,3
Magnesia	—	—	—	—	2,0	2,1	—	—
Manganoxydul	—	—	0,2	—	—	0,1	—	—
Thonerde	2,8	0,1	0,4	2,6	1,2	1,2	—	1,8
Eisenoxyd	—		0,3	—	0,5	0,2	2,6	—
Verhältniss des Sauerstoffs der Säure zum Sauerstoff der Basen	6:1	6:1	6:1	5:1	5:1	9:2	4:1	4:1

1) Französisches Spiegelglas (Dumas); 2) böhmische Verbrennungsröhre für Elementaranalyse organischer Körper (Mittel aus mehreren in meinem Laboratorium angestellten Analysen); 3) böhmisches Hohlglas, sehr hart und strengflüssig (Berthier); 4) französisches Spiegelglas (Berthier); 5) französische Glasröhren, leicht schmelzbar (Berthier); 6) venetianisches Spiegelglas (Berthier); 7) böhmisches Crownglas (Dumas); 8) französisches weifses Fensterglas.

Zu dem vollkommen weifsen Glase müssen die Materialien in sehr reinem Zustande angewandt werden. Folgende Glassätze zu Kaliglas werden empfohlen: 100 reiner weifser Sand, 60 gereinigte Pottasche, 16 kohlensaurer Kalk. — 76 Sand, 40 Pottasche, 11 Kreide, $1/2$ Braunstein, 95 Glasscherben. — 100 Sand, 65 Pottasche, 6 zerfallener Kalk, 50 Glasscherben, 0,3 Braunstein, 1 arsenige Säure. — 63 Quarz, 26 gereinigte Pottasche, 11 Mehlkalk, 50—60 Glasscherben. — 120 Sand, 60 gereinigte Pottasche, 24 Kreide, 2 Salpeter, 2 arsenige Säure, $1/6$ Braunstein. — 120 Sand, 35 gereinigte Pottasche, 20 reines Sodasalz, 15 Kreide, 1 Arsenik (Crownglas zu optischen Zwecken, Bontemps). In Frankreich benutzt man zur Darstellung des Glases fast allgemein nur kohlensaures Natron (Sodasalz und Soda), weil dies daselbst weit wohlfeiler ist als das kohlensaure Kali (die Pottasche). 100 Sand $33^1/_3$ kohlensaures Natron, $14^1/_3$ zerfallener Kalk, 100 Glasbrocken (Spiegelglas). — 100 weifser Sand, 60 Sodasalz, 13 kohlensaurer Kalk, 100 Glasbrocken, 1 Braunstein, $1/2$ Smalte. — 100 Sand, 62,5 gereinigte Soda, 11 gebrannter Kalk, 3,5 Salpeter, 60 Glasbrocken. — 100 Sand, 35—40 Kreide, 30—35 gereinigte Soda,

180 Glasscherben (Fensterglas). — 100 Sand, 44 wasserfreies schwefelsaures Natron, 3 Kohle, 6 gelöschter Kalk, 20—100 Glasscherben. — 100 Quarz, 50 wasserfreies schwefelsaures Natron, 4,25 Kohle, 12—20 gelöschter Kalk. — Um aus Glaubersalz weifses Glas zu erzeugen, muss der Glassatz gefrittet werden, und es kommt deshalb eine gröfsere Menge von Kohle zu demselben, als der Berechnung nach zur Zersetzung der Schwefelsäure erforderlich wäre; ein Ueberschuss von Kohle färbt aber jedenfalls das Glas braungelb oder gelb. Die Thonerde, welche man in dem weifsen, aus reinem Sande dargestellten, Glase fast immer in geringer Menge antrifft, rührt vorzüglich von den Glashäfen her.

II. Halbgrünes Glas und ordinaires Flaschenglas.

	1	2	3	4	5	6	7
Kieselsäure	71,6	69,6	62,0	60,0	53,5	59,0	49,0
Kali	10,6	8,0	—	3,1 (Kali und Natron)	5,5	1,7	2,0
Natron	—	3,0	16,4		—	10,0	7,2
Kalk	10,0	13,0	15,6	22,3	29,2	19,9	24,7
Magnesia	—	0,6	2,2	—	—	0,5	2,0
Manganoxydul	0,3	—	—	1,2	—	—	—
Thonerde	3,0	3,6	2,4	8,0	6,0	1,2	4,1
Eisenoxyd	1,5	1,6	0,7	4,0	5,7	7,0	10,1
Verhältniss des Sauerstoffs der Säure zum Sauerstoff der Basen	6:1	9:2	7:2	8:3	2:1	3:1	5:3

1 bis 3 französisches Glas zu Arzneiflaschen (Berthier), 4 und 5 französisches Flaschenglas (Berthier, Dumas), 6 engliches Flaschenglas (Warington), 7 desgl. (Warington). Dies Glas wurde durch Wein zersetzt.

Die Zusammensetzung des ordinairen Flaschenglases weicht, wie man sieht, ungemein von der Zusammensetzung der früher aufgeführten Glassorten ab. Kalk wird in überwiegender Menge genommen, weil er bis zu einem gewissen Punkte die Alkalien vertreten kann; Thonerde und Eisenoxyd finden sich in so beträchtlicher Menge, weil man gemeinen Thon und thonhaltigen und gefärbten Sand zur Bereitung benutzt, bei denen besonders das Eisenoxyd als Flussmittel wirkt. Holzasche und rohe Soda vertreten die Stelle des kohlensauren Kalis und Natrons. Dumas giebt folgende Vorschriften zu Glassätzen für Flaschenglas: 100 gelber Sand, 30—40 Varecsoda, 160—170 ausgelaugte Asche, 30—40 nicht ausgelaugte Asche, 80—100 gelber Thon, 100 Glas-

scherben. — Ist der Sand sehr thonig, so wird der Thon weggelassen; vermehrt man die Menge der Varecsoda, so bleibt die unausgelaugte Asche weg, z. B. 100 gelber thoniger Sand, 200 rohe Varecsoda, 50 Asche, 100 Glasscherben. Auch Seifensiederfluss (Chlorkalium und Chlornatrium) und, wie schon früher erwähnt, einige in der Natur vorkommende Silicate, namentlich Basalt, Lava, Feldspath und Schlacken werden dem Glassatze zugegeben. 200 Feldspath, 20 Kalk, 15 Kochsalz, 125 Eisenschlacken (Jähkel, zu Champagnerflaschen); 20 Pfd. trockenes Glaubersalz, 18 Pfd. Seifensiederfluss, 1 preufsischer Scheffel ausgelaugte Asche, 39 Pfd. Herdglas (Glas, was aus dem Tiegel geflossen), 179 grüne Glasbrocken, 45 Basalt.

Die Varecsoda, welche man in Frankreich sehr allgemein zum Flaschenglas zu benutzen scheint, enthält nur wenig kohlensaures Alkali, vorzugsweise Chlornatrium, Chlorkalium und schwefelsaures Kali neben kohlensaurem Kalk und den übrigen Bestandtheilen der Asche der Pflanzen. Bei uns vertritt der Seifensiederfluss die Stelle der Varecsoda. Chloride werden durch die Kieselsäure unter Mitwirkung des Eisenoxyds der eisenhaltigen Materialien zum Theil zerlegt, indem Eisenchlorid entsteht, wie es bei dem Glasiren des Steinzeugs der Fall ist (Seite 152).

Wegen des beträchtlichen Gehaltes an kieselsaurem Kalk zeigt das Flaschenglas grofse Neigung, sich zu entglasen, zu krystallisiren (siehe Réaumur'sches Porzellan).

III. Bleiglas.

	1	2	3	4	5	6	7
Kieselsäure	59,2	56,0	51,9	44,3	42,5	41,2	38,1
Kali	9,0	8,9	13,7	11,7	11,7	8,4	7,9
Bleioxyd	28,2	32,5	33.3	43,0	43,5	50,4	53,0
Kalk	—	—	—	—	0,5	—	—
Thonerde	—	—	—	—	1,8	—	1,0
Verhältniss des Sauerstoffs der Säure zum Sauerstoff der Basen	8:1	6:1	6:1	9:2	4:1	4:1	4:1

1) englisches Krystallglas (Berthier); 2 desgl. (Dumas); 3) desgl. (Faraday); 4) Flintglas von Guinand (Faraday); 5) desgl. (Dumas); 6) *Imitation de diamant* (Heeren); 7) Strass von Douault-Wieland (Dumas).

Das Bleiglas besitzt ein um so gröfseres specifisches Gewicht, je reicher dasselbe an Bleioxyd ist. Der Glanz desselben ist sehr

ausgezeichnet; man benutzt daher das Krystallglas im geschliffenen Zustande zu Kronleuchtern; es klingt stark und führt deshalb auch wohl den Namen Klingglas (englische Weingläser). Die Farbe desselben ist etwas grau (düster), wie man an den Rändern der daraus gefertigten Gefäfse erkennen hann. Das Flintglas wird zu optischen Zwecken benutzt. Der Strass dient vorzüglich zur Nachbildung von Edelsteinen; er besitzt im geschliffenen Zustande einen sehr starken Glanz und repräsentirt dann den Demant. Die folgenden Vorschriften zu Glassätzen finden sich. Zu Krystallglas: 120 reiner Sand, 40 gereinigte Pottasche, 35 Bleiglätte oder Mennige, 12 Salpeter, — 100 Sand, 35 gereinigte Pottasche, 45 Mennige. — 300 Sand, 200 Mennige, 90—100 gereinigte Pottasche, je nachdem mehr oder weniger Glasscherben zugesetzt werden. — In den Glashütten zu Leith und Edinburg wendet man an: 300 geschlämmten und gebrannten Sand, 100 reine Pottasche, 150 Mennige, 50 Bleiglätte. — Die geringe Färbung des Bleiglases wird durch etwas Braunstein und arsenige Säure entfernt. — Zu Flintglas: Körner in Jena schmolz gutes Flintglas aus: 100 mit Salzsäure gereinigtem Sand, 80 Mennige, 30 reinem kohlensaurem Kali. — 200 reiner Sand, 200 reine Mennige, 60 calcinirte reine Soda (Bontemp's Flintglas). — Zu Strass: Douault erhielt gute Resultate aus folgenden Mischungen: 300 Bergkrystall, 470 Mennige, 163 Aetzkali, 22 Borax, 1 arsenige Säure. — 300 Sand, 514 Bleiweifs, 96 Aetzkali, 27 Borax, 1 arsenige Säure. — 405,6 Bergkrystall, 630 Mennige, 215,4 kohlensaures Kali, 27,6 Borax, 1,2 arsenige Säure.

Döbereiner hat Glas dargestellt, in welchem der Kalk durch Strontian oder Baryt, das Bleioxyd durch Wismuthoxyd vertreten war. Zum Cölestinglas wurden genommen: 54 kohlensaures Natron, 70 kohlensaures Kali, 74 kohlensaurer Strontian, 224 Kieselsäure. Das Glas war ausgezeichnet schön, schmolz leichter, besafs ein gröfseres specifisches Gewicht und brach das Licht stärker als Crownglas. — Barytglas wurde erhalten aus: 54 kohlensaurem Natron, 70 kohlensaurem Kali, 99 kohlensaurem Baryt, 224 Kieselsäure. — Wismuthglas, eine neue Art Flintglas, aus: 54 kohlensaurem Natron, 70 kohlensaurem Kali, 26 Wismuthoxyd, 256 Kieselsäure. Alle diese Gläser sind genau nach Aequivalenten zusammengesetzt.

Beinglas (Milchglas) erhält man durch Zusatz von ohngefähr 10 Proc. gebrannten Knochen (gewöhnlich Schaafsknochen), und auch wohl einigen Procenten Mennige zum weifsen Glassatz. Der

phosphorsaure Kalk der Knochen macht, dass das Glas beim Erkalten durchscheinend wird und eine Milchfarbe erhält. Man benutzt das Milchglas vorzüglich zu Lampenkugeln, Vasen u. s. w.; es bildet gleichsam den Uebergang von Glas zu Porcellan. Auch Zinnoxyd und weifser Arsenik machen das Glas undurchsichtig weifs, emailartig. Seit einigen Jahren verfertigt man in Schlesien und Böhmen auf eine eigenthümliche Weise ein wenig durchscheinendes weifses Glas, das Alabasterglas. Man schöpft nämlich, sobald der farblose Glassatz (zu Krystallglas) geschmolzen ist, das geschmolzene Glas aus und schreckt es in Wasser ab. Ist dann eine neue Portion des Satzes eingeschmolzen, so wird das kalte abgeschreckte Glas darauf gegeben, dadurch die Masse abgekühlt und das wiedergeschmolzene Glas bei möglichst niederer Temperatur verarbeitet. Das Glas bleibt während der ganzen Zeit des Verarbeitens trübe und weifs; würde man aber die Hitze bedeutend erhöhen, so würde es klarer und farblos werden. (Discontinuität der Materie, Schubarth.)

Gefärbtes und gemaltes Glas. Wie früher erwähnt, lösen sich mehrere Metalloxyde in dem geschmolzenen Glase mit ausgezeichneter Farbe auf. Man benutzt diese Eigenschaft zur Darstellung von gefärbtem Glase und von künstlichen Edelsteinen, indem man dem Glassatze zu vollkommen farblosen, gewöhnlich bleihaltigem Glase oder dem schmelzenden Glase, die färbenden Metallverbindungen zusetzt. Wer sich mit Löthrohrversuchen beschäftigt hat, kennt im Allgemeinen die Färbungen, welche die Glasflüsse durch die verschiedenen Metalloxyde annehmen.

Blau wird das Glas gefärbt durch Kobaltoxyd, von welchem man, nach der Intensität der Farbe, 1 bis 3 Proc. anwendet. Man benutzt die unter dem Namen rothes oder schwarzes Kobaltoxyd in den Handel kommenden Kobaltverbindungen, auch wohl den Zaffer, welcher geröstetes Kobalterz ist. Je reiner das Kobaltoxyd, desto schöner das Blau. Soll das Glas undurchsichtig blau (türkisblau) erscheinen, so setzt man beim Schmelzen Substanzen zu, welche das Glas undurchsichtig weifs färben z. B. Knochenasche, Zinnoxyd. Auch mit Kupferoxyd und Kupfervitriol, welche unter gewöhnlichen Umständen das Glas bläulich grün färben, kann man reines Blau hervorbringen. Behandelt man einen mit Kupferoxyd versetzten Glassatz, wie es für die Darstellung des Alabasterglases beschrieben, so resultirt türkisblaues Glas, und schmilzt man dies Glas dann zu klarem durchsichtigen Glase, so

bleibt es dennoch blau und giebt dann Aquamaringlas (Schubarth).

Grün kann das Glas durch verschiedene Oxyde gefärbt werden. Chromoxyd färbt das Glas grasgrün; Kupferoxyd bläulich grün, unter Zusatz von Eisenoxyd grasgrün. Man nimmt 2 — 5 Proc. der färbenden Oxyde. Auch mit Eisenoxydul kann ein grünes Glas erzeugt werden; das gewöhnliche grüne Flaschenglas verdankt seine Farbe diesem Oxyde.

Violett (amethystfarben) wird das Glas durch Manganoxyd (Braunstein) gefärbt. Man nimmt 2 — 7 Proc. desselben und setzt häufig ein wenig Kobaltoxyd hinzu.

Roth in verschiedenen Nüancen erhält man durch Gold oder durch Kupferoxydul. Das durch Gold dunkel rubinroth gefärbte Glas ist das, schon von Kunkel bereitete, noch jetzt sehr beliebte, Rubinglas. Kunkel wandte Goldpurpur oder die Materialien zur Bildung desselben, nämlich Goldlösung und Zinnlösung an, jetzt weifs man, dass Goldlösung (Goldchlorid) allein die Farbe hervorbringen kann. Die böhmischen Glashütten und die schlesischen z. B. wenden insgesammt nur Goldchlorid an und erzeugen schönes rosenrothes und carminrothes Glas (Schubarth).

Nach Fontenay mengt man Gold in Königniswasser aufgelöst mit der Glasmasse und schmilzt. 12 bis 15 Decigrammen Gold reichen zur Färbung von 3 Kilogrammen Glasmasse hin. Man darf das Glas nicht zu lange einer hohen Temperatur aussetzen, weil sonst Ausscheidung des Goldes in gröfseren Partikeln im metallischen Zustande statt findet (Lebrigwerden des Glases).

Das Rubinglas erscheint nach dem Schmelzen gewöhnlich nur schwach gelblich gefärbt und erhält die schöne rothe Farbe erst durch Anwärmen (Anlaufen). Welche chemische Veränderung bei dem Anlaufen stattfindet, ist noch völlig unerklärt. Schätzenswerthe Angaben zur Darstellung von Rubinglas verdanken wir auch Fuss und Metzger. Man stellt sich nach denselben aus 20 Quarz, 16 Mennige, 2 Pottasche, $2\frac{1}{2}$ Salpeter durch zwölfstündiges Schmelzen ein reines Glas (Schmelze) dar, giefst dies in kaltes Wasser aus und stampft dasselbe fein, ohne Anwendung von eisernen Utensilien. 640 Thle. von diesem Glase werden mit 60 Borax, $3\frac{3}{4}$ Zinnoxyd (auch wohl noch $3\frac{3}{4}$ *Antimonium diaphoreticum*) und einer Auflösung von $\frac{26}{80}$ Ducaten gemengt und 6 Stunden lang im offenen Tiegel, die ersten zwei Stunden bei Schmelzhitze, die anderen vier Stunden bei Arbeitshitze, geschmolzen, dann aus dem Tiegel verarbeitet. Die Gegenstände kühlt

man im Kühltopfe ab und lässt sie durch Anwärmen anlaufen. Durch Zusatz von etwas geglühtem schwarzen Kobaltoxyde wurde ein blaues Glas erhalten, das leicht schön roth anlief und von dem berühmten böhmischen Rubin kaum zu unterscheiden war. Die Goldauflösung, welche einen Ueberschuss von Säure enthalten muss, der auf das Zinnoxyd (das aber, wie oben bemerkt, überflüssig ist) wirkt, wird auf folgende Weise erhalten. Man löst einen Holländischen oder Kremnitzer Ducaten in $2\frac{1}{2}$ Unzen Königswasser, giefst die Auflösung in ein zehn Unzen fassendes Glas, spühlt den Kolben mit Königswasser nach und füllt das Glas damit voll. Von dieser Auflösung wird $\frac{1}{4}$ (das Glas ist zweckmäfsig in 4 Thle. getheilt) in ein 15 Unzen fassendes Glas gebracht, welches in 20 Thle. getheilt ist, und darin mit der nöthigen Menge Wasser verdünnt, so das jede Abtheilung $\frac{1}{80}$ Ducaten enthält.

Durch Kupferoxydul erhält man ein ausgezeichnet schön kirschroth (dunkelpurpur) gefärbtes Glas. Die Färbung ist so intensiv, dass das Glas, selbst bei der gewöhnlichen Stärke der Glastafeln, undurchsichtig erscheint, weshalb man ein farbloses Glas mit einer dünnen Schicht des gefärbten Glases überzieht, es gleichsam damit plattirt. Solches Glas wird Ueberfangglas genannt. Der Glasbläser nimmt mit der Pfeife eine geringe, jedoch der Gröfse des Gegenstandes entsprechende, Menge des rothen Glases, bläst daraus eine kleine Kugel und taucht diese in einen Hafen, worin sich weifses Glas befindet, so dass die rothe Kugel ringsum mit weifsem Glase überzogen wird, worauf er wie gewöhnlich arbeitet. Die Schichten des rothen und weifsen Glases können auf diese Weise beliebig dick gemacht werden. Das rothe Glas wird erhalten, indem man einem mit Kupferoxyd gefärbten Glase, während des Schmelzens, Eisenfeile oder besser geglühten und gepulverten Hammerschlag in dem Tiegel zusetzt. Man wendet ohngefähr 1 Proc. Kupferoxyd und 1 — $1\frac{1}{4}$ Proc. Eisen an. Oder man setzt dem schmelzenden (bleihaltigen) Glase ohngefähr $2\frac{1}{2}$ Proc. Kupferoxydul und Zinnoxydul hinzu. Sollte das Glas durch langes Schmelzen grün werden (durchgegangen sein), so kann durch etwas Weinstein, auch wohl durch Eisenoxydul (Hammerschlag), wieder eine Desoxydation bewirkt werden. Das Eisenoxyd ertheilt dem rothen Glase immer eine scharlachrothe Nüancirung, weil dasselbe das Glas gelb färbt. Da der Kupferhammerschlag zum grofsen Theile aus Kupferoxydul besteht, so wird in neuerer Zeit dieser allein oder neben Zinnasche angewandt unter Ausschliefsung aller oxydirenden Substanzen. Der (bleihaltige) Satz wird öfter umge-

geschmolzen und ausgeschöpft, zuletzt mit ⅓ Krystallglasschmelze (Schmelze von dem Glase, welches überfangen werden soll) vermischt, längere Zeit geschmolzen (Schubarth).

Gelb kann das Glas durch *Antimonium diaphoreticum* (Antimonoxyd der Techniker), namentlich unter gleichzeitiger Anwendung von Mennige und etwas Eisenoxyd gefärbt werden. Uranoxyd giebt das bekannte, in's Grünliche schillernde gelbe Glas. — Auch einige Silberverbindungen, z. B. Chlorsilber, ertheilen dem Glase eine gelbe Farbe.

Schwarz färbt man das Glas durch ein Gemisch von Kobaltoxyd, Eisenoxydul, Manganoxyd und Kupferoxyd.

Künstliche Edelsteine. Die sogenannten künstlichen oder falschen Edelsteine sind Glas, welchem man durch färbende Metalloxyde die Farbe der natürlichen Edelsteine gegeben hat. Man kann häufig das Metalloxyd wählen, dem auch der natürliche Edelstein seine Färbung verdankt. Das Glas, welches man dazu anwendet, ist der sehr bleireiche, völlig farblose und sehr stark glänzende Strass (siehe oben), der den Demant repräsentirt. Strass mit 1 Proc. Eisenoxyd liefert den Topas; mit 2½ Proc. Manganoxyd den Rubin; mit verschiedenen Mengen Kupfer- und Chromoxyd Smaragd von verschiedenen Nüancen; mit 1½ Kobaltoxyd den Sapphir; mit 0,8 Manganoxyd, 0,5 Kobaltoxyd, 0,02 Goldpurpur den Amethyst; mit 50 Spiefsglanzglas, 0,4 Goldpurpur und 0,4 Manganoxyd den Granat (Dumas).

Künstliche Perlen. Die den ächten Perlen gleichenden künstlichen Perlen sind vor der Lampe geblasene mit zwei Oeffnungen versehene Glaskugeln, in welchen man die sogenannte Perlessenz ausgebreitet hat. Diese besteht aus den durch Reiben und Waschen erhaltenen perlglänzenden Schuppen des Weifsfisches (*Cyprinus alburnus*), in Aetzammoniakflüssigkeit aufbewahrt. Die Perlen werden dann noch bisweilen durch geschmolzenes Wachs ausgefüttert. Auch aus gefärbtem Glase verfertigt man hohle Perlen vor der Lampe. Die sogenannten Strickperlen werden aus farbigen dünnen Glasröhren dargestellt, indem man diese in sehr kleine Theile zerschneidet und deren Ecken dadurch abrundet, dass man sie mit einer pulverigen Substanz in zu erhitzende Cylinder giebt, welche sich um ihre Achse drehen.

Bemaltes Glas. Wie auf Porzellan können auch auf Glas Farben eingebrannt werden. Die in alten Zeiten sehr beliebte Glasmalerei ist, nachdem sie fast in Vergessenheit gerathen war, in neuerer Zeit wieder mehr in Aufnahme gekommen. In Allge-

meinen wird wie bei dem Malen des Porzellans operirt (siehe Porzellan). Man bedarf eines sehr leicht schmelzbaren Glases, des Flusses (*Fondant*), welchem man pulverisirt die Metallfarben beimengt, oder welchen man mit diesen schmilzt. Das Gemisch von Fluss und Farbe, oder das pulverisirte gefärbte Glas wird auf einer matten Glasplatte mittelst eines gläsernen Läufers mit Terpentinöl oder Lavendelöl höchst fein abgerieben und in diesem Zustande mit dem Pinsel auf das, möglichst strengflüssige, Glas aufgetragen. Hierauf wird das gemalte Glas in einer Muffel von Thon bis zum Aufschmelzen der Farbe erhitzt (siehe Porzellan), und endlich höchst langsam gekühlt.

Der Fluss kann bereitet werden aus 3 Mennige und 1 Quarz; — oder 3 Mennige, 1 Quarz und $\frac{1}{2}$ calcinirtem Borax; — oder 2 Quarz, $1\frac{1}{2}$ geschmolzenem Borax, $\frac{1}{4}$ Salpeter und $\frac{1}{4}$ kohlensaurem Kalk (bleifreier Fluss). Die Ingredienzien werden pulverisirt, gemengt, und in einem hessischen Tiegel bei mäfsiger Hitze geschmolzen (in zu hoher Temperatur geht das Glas durch den Tiegel), das geschmolzene Glas wird in Wasser gegossen und nach dem Trocknen im Porzellanmörser zerrieben.

Die Menge des Flusses, welche man den färbenden Metallverbindungen zusetzt, beträgt ohngefähr zwischen $2\frac{1}{2}$ und 4 Thln.; nur der Goldpurpur bedarf viel mehr davon. Sehr häufig werden die Farben mit dem Flusse oder mit den Ingredienzien zu demselben geschmolzen, um ein gefärbtes Glas zu erhalten, das man nach dem Ausgiefsen in Wasser ebenfalls pulverisirt.

Fontenay empfiehlt folgende Flüsse und Farben: Fluss Nro. I.: Calcinirter Borax 6, Mennige 6, Sand 2; — Nro. II.: Geschmolzener Borax 356, phosphorsaures Natron 200, Sand 150, Chlorsilber 5, Mennige 40, trocknes Kochsalz 200.

Blau: Kobaltoxyd 1, Zinkoxyd 2, Mennige 3, Sand $2\frac{1}{4}$, kohlensaures Natron $\frac{1}{3}$, kohlensaures Kali $1\frac{1}{2}$; wird nach dem Schmelzen und Pulverisiren mit $\frac{1}{4}$ des Flusses Nro. I. gemengt. — Oder: Kobaltoxyd 1, Sand $1\frac{1}{2}$, kohlensaures Kali $1\frac{1}{2}$, Fluss Nro. I. 1, Borax 1.

Violett: Goldpurpur an Gold enthaltend 1, Fluss Nro. I. 30. Rosenroth: Goldpurpur an Gold enthaltend 1, Fluss Nro. II. 30. Purpur wird durch Vermischen von Rosenroth und Violett erhalten.

Gelblichgrün: Kupferoxyd 1,5, Chromoxyd 0,2 mit Fluss Nro. I. 14 geschmolzen. Mittelst einiger Silberverbindungen lässt sich ohne Fluss ein schönes Gelb erhalten. Man mengt Chlorsilber

oder schwefelsaures Silberoxyd mit Thon oder Ocher, reibt das Gemenge mit Wasser ab und trägt es dick auf das Glas auf. Wird nach dem Einbrennen dieser Ueberzug abgekratzt, so erscheint das Glas sehr schön durchscheinend gelb gefärbt.

Steger hat in Dingler's polytechnischem Journal Bd. 75. S. 121 — 138 und daraus im polytechnischen Centralblatt 1840. 257 eine ganze Reihe von Recepten zu Glasfarben mitgetheilt. Im Allgemeinen sind die bei der Glasmalerei benutzten färbenden Metallverbindungen dieselben, welche man zum Malen auf Porzellan benutzt, nur werden sie in Verbindung mit einem leichter schmelzbaren Flusse angewandt.

Email. Man versteht unter diesem Namen theils durchsichtige, theils undurchsichtige Glasflüsse, welche auf Metallblech, namentlich auf Kupfer- oder Goldblech, so zu Ordensdecorationen, oder auf Gusseisen aufgeschmolzen sind. Durch Aufschmelzen von durchsichtigem gefärbten Email auf gravirtes Goldblech lassen sich sehr schöne Effecte hervorbringen. Das bekannteste Email ist das undurchsichtige weifse Email, welches namentlich die Zifferblätter der Uhren bildet. Es ist ein bleihaltiger Fluss, den man durch Zinnoxyd, auch wohl durch *Antimonium diaphoreticum* oder durch arsenige Säure undurchsichtig gemacht hat. Man kann 8 — 10 Mennige, 5 Sand, 4 kohlensaures Kali schmelzen, dann 2 — 6 Zinnoxyd zusetzen und die geschmolzene Masse in Wasser ausgiefsen. Anstatt der Mennige und des reinen Zinnoxyds kann man auch die sogenannte Zinnasche anwenden, welche man durch Calciniren von Blei und Zinn in einem Calcinirofen oder in einer Muffel und nachheriges Schlämmen bereitet (siehe Töpfergeschirr), z. B. die Asche von 3 Thln. Zinn und 10 Thln. Blei mit 10 Thln. Quarzmehl und 2 Thln. gereinigter Pottasche, oder die Asche von 4 Thln. Zinn und 10 Thln. Blei mit 10 Thln. Quarzmehl und 2 Thln. reinster Soda, oder: 1 Thl. Asche, aus gleichen Theilen Blei und Zinn, 1 Thl. Quarzmehl, 2 Thln. gereinigter Pottasche.

Um die Zifferblätter der Uhren zu emailliren, werden blanke Kupferbleche, von der Gestalt derselben und mit einem aufgebogenen Rande versehen, mit dem mit Wasser zu einem Brei angerührten pulverisirten Email bedeckt und in einer Muffel bis zum Aufschmelzen des Emails erhitzt. Auf diese erste Schicht kann dann noch eine zweite Schicht von feinkörnigerem Email aufgetragen und aufgeschmolzen werden, worauf man die Oberfläche mittelst einer Feile ebnet und mit Smirgel und Zinnasche abschleift

und polirt. Die Zahlen werden dann aufgemalt und ebenfalls eingebrannt.

Auch die weifse Glasur der Majolika, und der aus gefärbtem Thon dargestellten Fayence, sowie die weifse Glasur der Ofenkacheln, ist ein zinnoxydhaltiges Email.

Schätzenswerthe Mittheilungen über die Darstellung eines Email für gusseiserne Kochgeschirre verdanken wir Jordan. Da ein an Bleioxyd sehr reiches Email der Einwirkung von selbst schwachen Säuren, z. B. den sauren Speisen, nicht widersteht, so sollte das Email für den angegebenen Zweck möglichst wenig Bleioxyd enthalten oder ganz frei davon sein. Bleifreies Email haftet indess schwieriger an dem Metalle, schmilzt in höherer Temperatur und ist theuerer als bleihaltiges. Jordan empfiehlt:

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.
Thon	8,2	10,0	9,5	5,6	—	—	4,0
Sand	14,0	7,3	14,1	29,1	31,0	31,4	28,0
Gelöschter Kalk	5,6	14,7	4,7	6,0	—	—	—
Trocknes kohlens. Natr.	29,0	33,3	27,9	29,5	34,0	22,5	—
Gebrannter Borax	16,8	17,0	17,3	—	—	—	—
Gebrannte Knochen	5,6	—	2,4	—	3,0	—	—
Salpeter	8,8	11,7	7,8	—	—	—	8,0
Zinnoxyd	11,0	4,4	7,8	11,8	13,0	13,5	11,0
Bleiglätte	—	—	8,3	17,7	16,0	13,5	21,0
Kalkhydrat	—	—	—	—	3,0	9,0	—
Kochsalz	—	—	—	—	—	3,8	—
Kohlensaures Kali	—	—	—	—	—	9,3	—
Kohlensaures Natron	—	—	—	—	—	—	4,0
Borax	—	—	—	—	—	—	30,0
Kreide	—	—	—	—	—	—	2,0

Der Thon, welcher zur Darstellung dieser verschiedenen Emails benutzt wurde, bestand aus 56 Kieselsäure und 42,4 Thonerde. Bei dem Schmelzen wird das Zinnoxyd später zugesetzt, kurz vor dem Ausgiefsen der Masse. Die zu emaillirenden eisernen Geschirre müssen frei von Rost sein, da das Email nur auf dem Metalle festhaftet, aber auch nur, wenn die Metallfläche rauh ist, weshalb man sie mit verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure beizt, dann schnell abreibt, abwäscht und trocknet. Das geschmolzene Email muss mit Wasser zu einem höchst zarten Pulver zerrieben werden, welches man nach dem Trocknen aufbewahrt. Zu dem Gebrauche wird dasselbe mit Wasser, Gummi-

lösung, Weingeist oder Terpentinöl angerührt und mittelst eines weichhaarigen Pinsels aufgetragen, worauf man den feuchten Ueberzug noch mit dem Emailpulver bepudert, welches man zu diesem Zwecke in einen Beutel aus feinem Zeuge gebunden hat. Der Ueberzug darf nicht zu dick sein, weil er sonst leicht beim Trocknen und beim Einbrennen Sprünge bekommt. Zum Einbrennen wird ein Flammenofen benutzt. An der einen Seite desselben befindet sich der Feuerherd; 3 bis 4 Füchse in der Hitzmauer leiten die Flamme in den Raum, wo das Emailliren stattfindet, in die Muffel. An der gegenüberliegenden Seite ist dieser Raum durch eine Mauer geschlossen, in welcher sich ebenfalls 3 oder 4 Füchse befinden, durch welche die Flamme in einen zweiten gröfsern Raum tritt, der zum Trocknen und Anwärmen der zu emaillirenden Gegenstände benutzt wird. Hinten ist die Muffel durch eine Mauer geschlossen, vorn hat sie eine zweiflügelige eiserne Thür. Die mit dem Email, wie angegeben, bepinselten und bepuderten Gegenstände kommen in den Anwärmeraum. Das Trocknen erfolgt ziemlich schnell, noch rascher muss die Abwärmung vor sich gehen; einige Minuten sind dazu hinreichend. Der getrocknete Ueberzug wird im Abwärmeraume bald gedunkelt von den kohlehaltigen nicht flüchtigen Stoffen, womit das Emailpulver aufgetragen wurde, aber sehr bald erscheint derselbe wieder weifs. Dann trägt man die Waaren vorn in die Muffel und lässt sie hier, nach der Stärke, 4 Minuten und länger stehen, worauf man sie mitten in die Muffel, und endlich, wenn nöthig, in den hinteren heifsesten Theil schiebt, wo man sie einige Minuten, nämlich so lange, lässt, bis das Email gut aufgebrannt ist. Das Email muss glatt und fettglänzend erscheinen. Die Waare wird auf demselben Wege wieder in den Anwärmeraum zurückgebracht. Schnelles Aufbrennen begünstigt den Erfolg; es muss deshalb die Muffel schon vor dem Einstellen der Geschirre auf die erforderliche Temperatur, Hellrothglühhitze, gebracht werden.

Vor dem Auftragen des eigentlichen Emails giebt man wohl auch den Geschirren eine Gründung, das heifst schmilzt man auf dieselben eine farblose Glasmasse auf, welche strengflüssiger als das darauf kommende Email ist. Nach Jordan ist eine solche Gründung überflüssig. Man kann dazu benutzen: Kreide 26,6, Sand 26,6, Thon 13,3, kohlensaures Kali 26,6, Mennige 6,6. Das in Oesterreich früher patentirte Verfahren zum Ueberziehen von gusseisernen Gefäfsen mit bleifreiem Email von Flach und Keil findet sich im polytechnischen Centralblatte 1840. 326 u. f. In

England bereitet man Emailmassen durch Zusammenschmelzen von Quarz, Borax, Feldspath und eisenfreiem Thon, Pulvern und Anrühren mit Wasser zu einem dünnen Brei. Auf diesen Brei, mit welchem die mittelst verdünnter Schwefelsäure vollkommen gereinigten Töpfe ausgestrichen werden, streut man noch ein feines Pulver von Feldspath, kohlensaurem Natron, Borax und etwas Zinnoxyd.

Réaumur'sches Porzellan. Das Glas ist das Bild für einen Zustand der Körper, welchen man den amorphen oder glasartigen Zustand genannt hat, bei welchem sie keine Spur von Krystallisation zeigen und einen muschligen Bruch besitzen (Thl. I., Seite 61). Wie die übrigen amorphen Körper kann auch das Glas unter gewissen Umständen den amorphen Zustand gegen den krystallinischen Zustand vertauschen, wodurch es undurchsichtig und im Aeufseren dem Porzellan ähnlich wird. Nach Réaumur, welcher die Entglasung des Glases zuerst beobachtete, ist es in diesem Zustande Réaumur'sches Porzellan genannt worden. Besonders geneigt zum Krystallisiren ist das französische Bouteillenglas, das Glas der Champagnerflaschen. Umgiebt man ein Stück dieses Glases in einem Tiegel mit Asche oder einem Gemenge von Asche und Gyps und glüht es in demselben ohngefähr eine Stunde lang, so ist es in Réaumur'sches Porzellan verwandelt. Wurde das Glas nicht anhaltend genug geglüht, so zeigt es im Inneren noch den amorphen Zustand. Mit Thon beschlagene Glasretorten findet man nicht selten nach dem Gebrauche in Réaumur'sches Porzellan umgeändert. Das Réaumur'sche Porzellan ist sehr hart, giebt am Stahle Funken, wird von Säuren kaum angegriffen und erträgt schnellen Wechsel der Temperatur sehr gut. In früheren Zeiten, als das ächte Porzellan noch sehr hoch im Preise stand, verwandelte man Glasgeschirre, besonders zum chemischen Gebrauche bestimmte, durch Erhitzen zwischen Sand oder Asche im Fayence- oder Töpferofen in Réaumur'sches Porzellan. Nach mehreren Chemikern ist die Krystallisation des Glases von einem Verluste an Alkali begleitet. Dass durch einen Verlust an Alkali die zurückbleibenden Silicate, namentlich das Kalksilicat des Flaschenglases, leichter krystallisiren können, ist gewiss; gewiss aber ist auch, dass bei zwei Versuchen, in denen das Glas der Champagnerflaschen durch Glühen zwischen Asche und Gyps entglast wurde, nicht der mindeste Gewichtsverlust stattfand.

III. Metalle der Erden.

Aluminium.

Zeichen: Al. — Atomgewicht oder Aequivalent: 171 oder 13,68. 2 Aequivalente: 342 oder 27,4.

Dies Metall ist nach *Alumen* benannt worden, dem lateinischen Namen des Alauns, welcher ein Doppelsalz von schwefelsaurem Kali und schwefelsaurem Aluminiumoxyd ist. Es gehört zu den in gröfster Menge und am verbreitetsten vorkommenden Metallen. Sein Oxyd, die Thonerde oder Alaunerde, findet sich in der Natur mehr oder weniger rein, ferner verbunden mit Kieselsäure im Thon und in einer grofsen Reihe anderer Mineralien, so z. B. im Feldspath (siehe Thonerdesilicate), mit Phosphorsäure verbunden im Wavellit, Türkis u. a.

Das Aluminium ist zuerst von Wöhler aus dem Chloraluminium mittelst Kalium abgeschieden worden. Die Zerlegung muss in Platin oder Porzellan ausgeführt werden, weil die dabei entwickelte Wärme Glas zum Schmelzen bringt oder zerspringen macht. Acht bis zehn Gran Kalium werden in einem Tiegel mit einer Quantität Aluminiumchlorid bedeckt, welche annähernd die zur Bildung von Chlorkalium erforderliche Menge von Chlor enthält, worauf der Deckel des Tiegels mittelst eines Drahtes befestigt und der Tiegel erhitzt wird. Es erfolgt eine heftige von starker Wärmeentwickelung begleitete Reaction. Man übergiefst dann den Tiegel mit seinem Inhalte mit einer beträchtlichen Menge kaltem Wasser, welches das Chlorkalium auflöst und das Aluminium zurücklässt.

Nach neueren Versuchen von Wöhler ist es am zweckmäfsigsten, das Kalium und das Chlorid getrennt von einander zu erhitzen, so dass das Kalium eigentlich im Dampfe des Chlorids geschmolzen wird. Wöhler bedient sich hierzu eines 18 Zoll langen, $\frac{1}{2}$ Zoll weiten Platinrohrs, welches an dem einen Ende mittelst eines eingeriebenen Platinstöpsels verschlossen werden kann. Das Chlorid wird in das Rohr geschüttet und dann in dessen Nähe ein nachenförmiges Gefäfs eingeschoben, worin das Kalium befindlich ist, hierauf wird das Rohr zwischen Kohle all-

mälig zum Glühen erhitzt. Man kann auch einen kleinen Tiegel in einen gröſsern stellen, in den letztern das Kalium, in den Zwischenraum zwischen beiden das Chlorid bringen und dann gut bedeckt zwischen Kohle erhitzen. Gleiche Volumina Kalium und Chlorid scheinen das beste Verhältniss zu sein.

Das Aluminium erscheint als ein graues Metallpulver, in welchem man schon mit bloſsen Augen eine Menge geschmolzener zinnweiſser Metallkugeln unterscheiden kann. Unter dem Mikroskope ergiebt sich, dass das ganze Metallpulver aus geschmolzenen Kügelchen besteht. Es leitet in diesem zertheilten Zustande die Elektricität nicht, wird aber zu einem Leiter, wenn man die Theilchen durch Schmelzen einander näher bringt. Wöhler hat nachgewiesen, dass auch Eisen sich in dieser Hinsicht wie das Aluminium verhält.

Es erfordert zum Schmelzen eine höhere Temperatur als Gusseisen. In geschmolzenen blanken Kugeln hat es ohngefähr die Farbe und den Glanz des Zinns. Es ist vollkommen geschmeidig und lässt sich zu den dünnsten Platten aushämmern, ohne an den Rändern zu reiſsen. Sein specifisches Gewicht ist 2,67. An der Luft bleibt es bei gewöhnlicher Temperatur blank; vor dem Löthrohre erhitzt entzündet es sich und brennt mit lebhaftem Lichte zu Thonerde. Die entstehende Thonerde schmilzt dabei, und wird der in der Natur vorkommenden Thonerde, dem Korund, an Härte gleich.

Bei gewöhnlicher Temperatur wirkt das Aluminium nicht auf Wasser; es zersetzt dasselbe aber bei Siedhitze, jedoch nur langsam, unter Entwickelung von Wasserstoffgas. Durch Auflösungen von Kali und Natron wird es rasch oxydirt, und die entstandene Thonerde löst sich in dem Alkali auf. Deshalb muss bei der Darstellung des Metalles ein Ueberschuss an Kalium vermieden werden. Auch durch Ammoniakflüssigkeit wird es, jedoch weniger lebhaft, oxydirt, die Thonerde bleibt dann zurück. Die gewöhnlichen Säuren oxydiren und lösen es leicht auf. Aus den Auflösungen von salpetersaurem Bleioxyd und Silberoxyd reducirt es die Metalle dieser Oxyde nicht, wohl aber verkupfert es sich in einer Auflösung von schwefelsaurem Kupferoxyd und veranlasst es die Ausscheidung von Blei und Zinn aus den Auflösungen des Bleioxyds und Zinnoxyds in Kalilauge und von Silber aus einer ammoniakalischen Silberlösung.

Verbindungen des Aluminiums.

Thonerde (Alaunerde. Aluminiumoxyd). — Formel: Al_2O_3. — Atomgewicht oder Aequivalent: 642 oder 51,4.

Die Thonerde wurde früher bald mit der Kieselerde, bald mit der Kalkerde verwechselt Groffroy erkannte 1728, dass die im Thon enthaltene und die im Alaun vorkommende Erde dieselbe wäre, und noch bestimmter zeigte Marggraff 1754 den Unterschied derselben von der Kalkerde. In der Folge trugen Macquer, Bergmann und Scheele zur Kenntniss ihrer Eigenthümlichkeit bei.

Die Thonerde ist das einzige bekannte Oxyd des Aluminiums. Man nimmt an, dass sie dieselbe Constitution wie das Eisenoxyd besitzt, weil sie krystallisirt in der Form des Eisenoxyds vorkommt und weil die Salze, welche sie bildet, genau mit den correspondirenden Eisenoxydsalzen isomorph sind. Auf 3 At. und Aeq. Sauerstoff muss sie also 2 At. und Aeq. Metall enthalten. Man kennt bis jetzt noch keine Verbindung des Aluminiums, in welcher ein einzelnes Aequivalent desselben vorkommt; also z. B. auch nicht die dem Eisenoxydul entsprechende Sauerstoffverbindung, das Aluminiumoxydul.

Die Thonerde findet sich in der Natur rein, nur durch eine Spur einer färbenden Substanz gefärbt, in zwei Edelsteinen, dem Saphir und Rubin, von denen der erste eine blaue, der zweite eine rothe Farbe besitzt. Die Härte derselben ist wenig geringer als die des Demants; das specifische Gewicht 3,9 bis 3,97. Die unreinen Krystalle der natürlichen Thonerde, welche keine ausgezeichnete Farbe besitzen, werden Korund genannt. Auch der Smirgel, welcher als Polirmittel in den Handel kommt, ist im Wesentlichen Thonerde, gemengt mit anderen Mineralien.

Man kann die Thonerde erhalten durch heftiges Glühen des Doppelsalzes aus schwefelsaurer Thonerde und schwefelsaurem Ammoniumoxyd, des Ammoniakalauns, aber sie ist, so dargestellt, in Säuren unlöslich.

Als Hydrat wird sie aus dem gewöhnlichen Alaun erhalten. Man löst Alaun, welcher durch Umkrystallisiren von etwa vorhandenem Eisenoxyd gereinigt worden ist, in kochendem Wasser auf, setzt eine Auflösung von kohlensaurem Kali hinzu, so lange dadurch noch ein Niederschlag entsteht, giebt dann noch einen

kleinen Ueberschuss davon und digerirt in mäfsiger Wärme einige Zeit lang, um eine basisch schwefelsaure Thonerde zu zersetzen, welche das Alkali anfangs niederschlägt. Der weifse, gallertartige, sehr voluminöse Niederschlag wird sorgfältig ausgewaschen, indem man ihn wiederholt mit grofsen Quantitäten Wasser übergiefst, dann absetzen lässt und das Wasser decanthirt. Hierauf löst man ihn in Salzsäure, filtrirt die Auflösung, wenn nöthig, und fällt dieselbe mit Ammoniak oder kohlensaurem Ammoniak. Diese letzten Operationen sind erforderlich zur Entfernung von etwas kohlensaurem Kali, welches bei der Thonerde bleibt, wenn man sie durch dies Salz gefällt hat. Bei der ersten Fällung kann das Ammoniak deshalb nicht anstatt des kohlensauren Kalis angewandt werden, weil es basisch schwefelsaure Thonerde niederschlägt und der Thonerde die Schwefelsäure nicht vollständig entzieht. Auch der bei der zweiten Fällung erhaltene Niederschlag enthält ein basisches Thonerdesalz, so lange nicht ein Ueberschuss von Ammoniak zugegeben wird; geschieht dies aber, so entzieht dies Alkali dem Niederschlage die Salzsäure vollständig. Die so gefällte reine Thonerde muss wieder sehr sorgfältig, wie zuvor, ausgewaschen werden, um alle Flüssigkeit zu entfernen, aus welcher sie abgeschieden wurde. Beim Trocknen an der Luft vermindert sich das Volumen des feuchten Thonerdeniederschlages ungemein stark. Die so getrocknete Thonerde ist dann ein Hydrat, welches durch starkes Glühen reine Thonerde liefert. 100 Thle. Alaun geben ohngefähr 10 Thle. Thonerde.

Die Thonerde ist ein weifses, zerreibliches, geschmackloses Pulver. Vor dem Knallgasgebläse schmilzt sie zu einem farblosen Glase, das beim Erkalten krystallinisch erstarrt. Feuchtet man dieselbe vor dem Schmelzen mit einer geringen Menge einer Auflösung von chromsaurem Kali an, so erscheint sie nach dem Schmelzen roth (künstlicher Rubin, Gaudin). Geglüht löst sie sich in Säuren höchst schwierig; sie stellt dann, wie Berzelius meint, eine besondere isomere Modification dar. Durch lange Digestion mit concentrirter Salzsäure, durch Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure, durch Schmelzen mit zweifach schwefelsaurem Kali oder mit Alkalihydraten wird sie löslich. Sie ist äufserst hygroskopisch, indem sie bei feuchtem Wetter gegen 15 Proc. Feuchtigkeit aus der Atmosphäre aufnimmt. Enthält sie im geglühten Zustande eine kleine Menge Magnesia, selbst nur ein halbes Procent, so erwärmt sie sich beim Befeuchten mit Wasser.

Das Thonerdehydrat ist im feuchten Zustande gallertartig und

durchscheinend, wie Stärkekleister, und giebt beim Trocknen eine gummiähnliche Masse. In Wasser ist es ganz unlöslich, aber leicht löslich in Säuren und den feuerbeständigen Alkalien. Aetzammoniak löst nur eine geringe Menge davon auf.

Digerirt man frisch gefälltes Thonerdehydrat mit einer Auflösung von Aetzkali, wobei das Thonerdehydrat im Ueberschuss vorhanden sein muss, und giebt man dann die filtrirte Flüssigkeit in eine fest zu verschliefsende Flasche, so setzen sich mit der Zeit an die Wände der Flasche Krystalle an. Dieselben Krystalle werden auch erhalten, wenn man die erwähnte Flüssigkeit langsam an der Luft Kohlensäure anziehen lässt. Sie sind weifs, an den Ecken durchscheinend und enthalten 34,6 Proc. oder 3 Aeq. Wasser, welches sie bei 100° C. nicht abgeben (Mitscherlich). Das Mineral Gibbsit ist ein natürliches Thonerdehydrat von derselben Zusammensetzung: Al_2O_3, 3 HO. Ein anderes natürliches Thonerdehydrat mit weniger Wasser, nämlich: Al_2O_3, HO, wird von den Mineralogen Diaspor genannt, weil es beim Erhitzen decrepitirt und zu Pulver zerfällt, eine Eigenschaft, die das künstliche gummiähnliche Hydrat ebenfalls besitzt. In dem krystallisirten Hydrate befindet sich die Thonerde in demselben unlöslichen Zustande wie in der geglühten Thonerde.

Die hydratische gelatinöse Thonerde hat eine starke Anziehungskraft für organische Stoffe; sie schlägt dieselben aus ihren Auflösungen nieder. Daher wird sie missfarbig, wenn man sie mit nicht vollkommen reinem Wasser auswäscht. Giebt man hydratische Thonerde zu Auflösungen von Farbstoffen, so verbindet sie sich und schlägt sich mit diesen nieder, und die Flüssigkeit wird farblos, wenn die Thonerde in hinreichender Menge vorhanden ist. Die sogenannten Farblacke sind solche Verbindungen der Thonerde mit Farbstoffen. Die Baumwollenfaser nimmt selbst aus den Lösungen der Thonerdesalze, so des Alauns, und besonders der basischen Salze und der Salze mit schwächeren Säuren, so der essigsauren Thonerde, die Thonerde auf, indem sie sich damit verbindet. Wird daher weifses Zeug oder Garn, welches man auf diese Weise mit Thonerde versehen (gebeizt) hat, in die Auflösung eines Farbstoffes gebracht, so verbindet sich der Farbstoff mit der Thonerde zu einem beständigen Lacke, das Zeug oder das Garn wird gefärbt. Daher die Anwendung von Thonerdeverbindungen in der Färbekunst.

Wie oben bemerkt ist, gehört die Thonerde zu den Oxyden, welche nach der Formel: R_2O_3 zusammengesetzt sind und welche

weit weniger starke basische Eigenschaften zeigen, als die nach der Formel: RO zusammengesetzten Oxyde. Die Thonerde wird von Säuren aufgelöst, neutralisirt dieselben aber niemals vollständig. Daher reagiren die Thonerdesalze, selbst der Alaun, immer sauer. Die Lösungen der Thonerdesalze haben einen eigenthümlichen zusammenziehenden süfslichen Geschmack. In einigen Säuren löst sich die Thonerde bis zu dem Betrage mehrer Aequivalente auf, besonders in der Salzsäure, damit lose Verbindungen (basische Salze) bildend, welche selbst bei dem Filtriren durch Papier eines Theiles der Thonerde beraubt werden. Mit einigen schwächeren Säuren, namentlich mit Kohlensäure, verbindet sich die Thonerde nicht; kohlensaure Alkalien fällen daher aus einer Alaunauflösung nicht kohlensaure Thonerde. In Kali- und Natronlauge löst sich die Thonerde leicht auf, damit Verbindungen bildend, in denen sie die Rolle einer Säure spielt (Aluminate). Solche Verbindungen finden sich auch in der Natur; Spinell ist nämlich ein Magnesiaaluminat (MgO, Al_2O_3) und Gahnit ein Zinkaluminat (ZnO, Al_2O_3).

Auf der Auflöslichkeit des Thonerdehydrats in Kalilauge beruht bei Analysen der Silicate etc. die Trennung derselben von Eisenoxyd, neben welchem sie sich in dem durch Ammoniak entstandenen Niederschlage befindet. Dieser wird in Salzsäure aufgelöst, die Auflösung mit einem Ueberschuss an Kalilauge versetzt, die Flüssigkeit von dem ungelöst bleibenden Eisenoxyd abfiltrirt und aus demselben, nach dem Ansäuren mit Salzsäure, durch kohlensaures Ammoniak die Thonerde gefällt. Vor dem Löthrohre erkennt man die Thonerde, auch in vielen ihrer Verbindungen, dadurch, dass sie, mit einer Auflösung von salpetersaurem Kobaltoxydul befeuchtet, beim Daraufblasen sehr schön blau wird (Thénard's Blau, siehe Kobalt).

Alle bekannten Verbindungen des Aluminiums correspondiren hinsichtlich ihrer Zusammensetzung mit der Thonerde, enthalten nämlich auf 2 Aeq. Aluminium 3 Aeq. des andern Körpers.

Schwefelaluminium (Aluminiumsulphuret) wird erhalten, wenn man Aluminium in Schwefeldampf verbrennt. Es ist eine schwarze fast metallglänzende Masse, welche sich in Berührung mit Wasser und an der Luft sogleich zersetzt, indem Thonerde und Schwefelwasserstoff entstehen. Ammoniumsulphhydrat wirkt auf die Lösungen der Thonerdesalze wie Ammoniak; es neutralisirt die Säure des Salzes und schlägt die Thonerde nieder, wäh-

rend Schwefelwasserstoff entweicht. Die Formel des Schwefelaluminiums ist Al_2S_3.

Phosphoraluminium entsteht beim Erhitzen des Metalls in Phosphordampf oder Phosphorwasserstoff. Es gleicht im Aeufsern und in seinem Verhalten dem Schwefelaluminium.

Aluminiumchlorid (Chloraluminium). Formel: Al_2Chl_3. — Atomgewicht oder Aequivalent: 1671,6 oder 133,78. — In 100: Aluminium 20,5, Chlor 79,5.

Wenn man Thonerde in Salzsäure auflöst, so entstehen Wasser und Aluminiumchlorid (3 HCl und Al_2O_3 geben 3 HO und Al_2Cl_3). Lässt man diese Auflösung in trockner Luft freiwillig verdunsten, so liefert sie Krystalle, welche nach Bonsdorf 44,7 Proc., also 12 Aeq. Wasser enthalten. Gewöhnlich giebt sie indess nur eine Salzmasse, welche an der Luft schnell zerfliefst. Versucht man dies Salz durch Erwärmen wasserfrei zu machen, so findet Wasserzersetzung statt, das Chlor entweicht in Verbindung mit dem Wasserstoff des Wassers als Salzsäure, und es bleibt Thonerde zurück (Al_2Cl_3 und 3 HO geben Al_2O_3 und 3 HCl); es verhält sich also in dieser Beziehung wie das wasserhaltige Chlormagnesium (Seite 282).

Das wasserfreie Aluminiumchlorid wurde zuerst von Oerstedt auf einem Wege dargestellt, welcher seitdem zahlreiche Benutzung erfahren hat. Man mengt Thonerdehydrat, welches frei von Kali ist, mit Kohle, am besten mit Lampenrufs oder aber mit Stärkekleister, formt aus der Masse Cylinder und glüht diese in einem Tiegel heftig. Die Thonerde wird dadurch wasserfrei und innig mit Kohle gemengt, ohne dass eine andere Veränderung derselben stattfindet. Man bringt die Cylinder in eine Porzellanröhre oder Glasröhre, erhitzt diese zwischen Kohlen bis zum Rothglühen und leitet sorgfältig (mittelst Schwefelsäure) getrocknetes Chlorgas durch dieselbe. Durch die vereinigte Einwirkung der Kohle und des Chlors wird die Thonerde zerlegt; ihr Sauerstoff geht in Verbindung mit Kohlenstoff als Kohlenoxydgas fort, und das Chlor verbindet sich mit dem Aluminium (Al_2O_3 und 3 C und 3 Cl geben Al_2Cl_3 und 3 CO). Das Aluminiumchlorid, welches flüchtig ist, sublimirt und verdichtet sich in dem kältern Theile der Röhre. Man kann eine Glasröhre von etwas kleinerm Durchmesser in diesen Theil der Röhre einschieben und sie dann mit dem darin verdichteten Chloride herausziehen.

Das Aluminiumchlorid tritt als eine halbgeschmolzene oder blättrig krystallinische Masse auf, welche sich leicht von dem Glase

ablösen lässt; es ist blass grünlich gelb und etwas durchscheinend. An der Luft raucht es ein wenig, verbreitet dabei den Geruch der Salzsäure und zerfliefst durch Anziehung von Feuchtigkeit. In Wasser löst es sich sehr leicht unter starker Erhitzung auf, kann aber aus dieser Lösung nicht wieder wasserfrei erhalten werden. Auch in Alkohol ist es auflöslich. Es wird zur Darstellung des Aluminiums benutzt.

In Wasserstoffgas kann das Aluminiumchlorid sublimirt werden, ohne Zersetzung zu erleiden; wird es in einem Strome von Schwefelwasserstoffgas erhitzt, so entsteht eine flüchtige krystallinische Verbindung beider Körper (Wöhler). Mit Phosphorwasserstoff und mit Ammoniak bildet es nach Rose ebenfalls eine sublimirbare Verbindung. Persoz fand in der Ammoniakverbindung 27,6 Proc. Ammoniak, woraus sich die Formel: Al_2Cl_3, $3\,H_3N$ ergiebt.

Vermischt man Aluminiumchlorid mit Chlorkalium oder Chlornatrium, so entstehen schmelzbare Massen, aus denen das erstere nicht sublimirt, also Doppelverbindungen. Die Kaliumverbindung giebt in einem Strome Chlorgas farblose Tropfen, welche beim Erkalten krystallinisch erstarren und der Formel: $KaCl$, Al_2Cl_3 entsprechen (Degen).

Aluminiumbromid ist dem Chlorid ganz ähnlich und wird wie dies erhalten.

Aluminiumjodid konnte von Wöhler nicht auf dem Wege erhalten werden, auf welchem das Chlorid resultirt.

Aluminiumfluorid kann nur wasserhaltig durch Auflösen von reiner Thonerde in Flusssäure erhalten werden. Es ist nicht krystallisirbar, sondern trocknet zu einer gummigen Masse ein. Wird diese geglüht, so entweicht Flusssäure, und es bleibt ein basisches Salz zurück, welches nicht weiter zerlegt wird. Die Auflösung des Fluorids greift Glas an.

Das Aluminiumfluorid kommt in zwei krystallisirten Mineralien vor, nämlich im Topas und Pyknit, von denen der erstere wegen seiner Durchsichtigkeit, seiner Härte und seines Glanzes zu den Edelsteinen gezählt wird. Berzelius giebt dem Topas die Formel: Al_2O_3, $Al_2Fl_3 + 3\,Al_2O_3$, SiO_3. Rammelsberg berechnet: Al_2O_3, $2\,Al_2Fl_3 + 6\,Al_2O_3$, SiO_3, welche Formel 1 Aeq. Thonerde weniger enthält. Für den Pyknit hat Berzelius die Formel: $Al_2Fl_3 + 3\,Al_2O_3$, SiO_3 entworfen.

Mit Fluorkalium bildet das Aluminiumfluorid zwei Verbindungen, welche beide gallertartige Niederschläge sind,

die nach dem Auswaschen und Trocknen weifs und pulverig werden. Tropft man in die Auflösung von Fluorkalium die Auflösung von Aluminiumfluorid und lässt jenes Salz im Ueberschusse, oder tröpfelt man umgekehrt die Auflösung von Fluorkalium in die Auflösung von Aluminiumfluorid und lässt dies Salz überschüssig, so erhält man resp. $3\,KaFl, Al_2Fl_3$ und $2\,KaFl, Al_2Fl_3$ (Berzelius). Kocht man eine Auflösung von Fluorkalium mit überschüssigem Thonerdehydrat, so findet die Bildung eines unlöslichen Doppelsalzes statt und die Flüssigkeit wird alkalisch. Diese starke Verwandtschaft des Aluminiums zu Fluor und Kalium veranlasst, dass bei Analysen von Mineralien, welche Thonerde und Fluor enthalten, wenn dabei Kali angewandt wurde, die gefällte Thonerde stets mit diesem unlöslichen Doppelsalze gemengt ist. Man muss die Thonerde dann, zur Zersetzung dieses Doppelsalzes, mit ziemlich concentrirter Schwefelsäure anhaltend kochen (Berzelius). Mit Chlornatrium bildet das Aluminiumfluorid ganz analoge Verbindungen. Der Kryolith ist Fluornatrium-Aluminiumfluorid: $3\,NaFl, Al_2Fl_3$. Ammonium-Aluminiumfluorid wird durch Digestion von Thonerdehydrat mit einer Auflösung von Fluorammonium erhalten. Es ist eine gelatinöse Masse, welche nach dem Trocknen ein weifses Pulver darstellt. Von Wasser wird es nicht unbedeutend gelöst (Berzelius).

Borfluoraluminium ist bei Säureüberschuss in Wasser löslich und wird aus der Lösung in Krystallen erhalten. Vermischt man Lösungen von Borfluornatrium und Aluminiumchlorid, so entsteht ein Niederschlag und die Flüssigkeit wird sauer (Berzelius).

Kieselfluoraluminium ist in Wasser leicht löslich. Die Auflösung giebt beim Eindampfen eine Gallerte, welche zu einer durchscheinenden Masse eintrocknet.

Aluminiumcyanid ist noch nicht dargestellt. Thonerdehydrat löst sich in wässeriger Cyanwasserstoffsäure nicht auf, und auch durch wechselseitige Zersetzung hat sich keine Verbindung erhalten lassen (Berzelius).

Aluminiumrhodanid. Thonerdehydrat löst sich in Rhodanwasserstoffsäure langsam auf. Die Auflösung lässt sich nicht ohne Zersetzung eindampfen; es entweicht dabei Rhodanwasserstoffsäure und es scheidet sich ein basisches Salz und ein gelber Körper (Xanthanwasserstoffsäure) aus (v. Meitzendorff).

Schwefelsaure Thonerde. — Neutrale; wasserfrei: $Al_2O_3, 3\,SO_3$. — Atomgewicht oder Aequivalent: 2142 oder 171,4. — In 100: Thonerde 30, Schwefelsäure 70. — Wasserhaltig krystallisirt: $Al_2O_3, 3\,SO_3 + 18\,aq$. — Atomgewicht oder Aequivalent: 4167 oder 333,4. — In 100: Thonerde 15,4, Schwefelsäure 36, Wasser 48,6. Durch Auflösen von Thonerde in Schwefelsäure und Abdampfen erhält man, jedoch nur schwierig, ein Salz in dünnen, biegsamen Blättchen von Perlmutterglanz, welche 18 Aeq. Wasser enthalten. Dasselbe löst sich in seinem doppelten Gewichte Wasser, nicht aber in Weingeist, auf. Beim Erhitzen schmilzt es in dem Krystallwasser, schwillt an und hinterlässt eine leichte poröse Masse von wasserfreiem Salze, welche sich nur äufserst langsam wieder in Wasser auflöst. Wird die Temperatur bis zum Rothglühen gesteigert, so entweichen Sauerstoff und schweflige Säure, und es bleibt Thonerde zurück. In neuerer Zeit wird das Salz in gröfserm Maafsstabe, behufs der Benutzung zum Färben, durch Behandeln von reinem Thon mit Schwefelsäure dargestellt. Da es für diese Benutzung vollkommen eisenfrei sein muss, so entfernt man das Eisen aus der Auflösung mittelst Blutlaugensalz. Basisch schwefelsaure Thonerde; halb schwefelsaure Thonerde (einfach basische): $2\,Al_2O_3, 3\,SO_3$ oder: $Al_2O_3, 3\,SO_3 + Al_2O_3$, erhält man nach Maus durch Auflösen der doppelten Menge von Thonerde, welche das neutrale Salz erhält, in Schwefelsäure. Beim Verdampfen bleibt das Salz als eine gummiähnliche Masse zurück, die sich in wenig Wasser auflösen lässt. Wird diese Auflösung aber mit vielem Wasser verdünnt oder gekocht, so bleibt neutrales Salz in Auflösung und das folgende noch basischere Salz schlägt sich nieder. Dies Salz, drittel schwefelsaure Thonerde (zweifach basische): Al_2O_3, SO_3 oder: $Al_2O_3, 3\,SO_3 + 2\,Al_2O_3$, erhält man auch durch Fällen einer Auflösung des neutralen Salzes mit Ammoniak, als ein weifses unlösliches Pulver. Es wird durch einen Ueberschuss von Ammoniak nicht zersetzt und enthält 9 Aeq. Wasser. In 100: Thonerde 29,79, Schwefelsäure 23,25, Wasser 46,96. Dies basische Salz bildet das Mineral Aluminit, welches sich bei Halle und bei Newhaven findet. Auch andere basische Schwefelsäure-Salze der Thonerde sind ziemlich zahlreich in der Natur angetroffen worden.

Die Alaune. Vermischt man eine nicht zu concentrirte Auflösung von schwefelsaurer Thonerde mit einer Auflösung von schwefelsaurem Kali, so scheiden sich regelmäfsige Octaëder eines Salzes aus, welches unter dem Namen Alaun sehr bekannt ist.

Die Formel dieses Doppelsalzes: $KaO, SO_3 + Al_2O_3, 3SO_3 + 24 aq.$ giebt das Bild ab für die Zusammensetzung einer Reihe ganz gleich krystallisirender Doppelsalze. Die Thonerde in der Formel kann nämlich durch Eisenoxyd, Chromoxyd, Manganoxyd, welche Oxyde mit ihr isomorph sind, ersetzt werden. Diese Verbindungen, welche wie die Thonerdeverbindung dargestellt werden können, haben die Namen: Eisen-, Chrom-, Manganalaun erhalten, um ihre Aehnlichkeit, in Form und Zusammensetzung, mit dem Thonerdealaun, welcher gewöhnlich nur Alaun genannt wird, anzudeuten. In diesen Alaunen kann aber auch, ohne dass ihre Form geändert wird, das Kali durch andere Basen ersetzt werden, namentlich durch die Alkalien Ammoniumoxyd und Natron, woraus sich auf die Isomorphie dieser Basen schliefsen lässt. Es existiren daher ein Kalialaun, ein Ammoniakalaun, ein Natronalaun, ferner ein Kali-Eisenalaun, ein Ammoniak-Eisenalaun, ein Kali-Chromalaun u. s. w., und da äquivalente Mengen von isomorphen Basen einander in beliebigen Verhältnissen zu vertreten im Stande sind, so können in allen diesen verschiedenen Alaunen die isomorphen Basen in sehr verschiedenen Verhältnissen gemeinschaftlich vorkommen. Ganz allgemein lässt sich daher die Formel für die Alaune durch: $RO, SO_3 + R_2O_3, 3 SO_3 + 24$ aq. ausdrücken.

Kalialaun (Alaun, gewöhnlicher Alaun. Krystallisirte schwefelsaure Kali-Thonerde; *Alumen*). — Formel: $KaO, SO_3 + Al_2O_3, 3 SO_3 + 24$ aq. — Atomgewicht oder Aequivalent: 5931 oder 474,52. — In 100: schwefelsaures Kali 18,36, schwefelsaure Thonerde 36,11. Wasser 45,53; oder Kali 9,96, Thonerde 10,83, Schwefelsäure 33,7, Wasser 45,53. — Bisweilen ist ein Theil des Kalis durch eine äquivalente Menge Ammoniumoxyd vertreten.

Alaun findet sich in der Natur als secundäres Erzeugniss da, wo die Bedingungen zu seiner Entstehung gegeben sind, efflorescirt oder als Anflug, besonders in vulcanischen Gegenden, namentlich auf den Inseln Volcano und Milo und zu Solfatara bei Puzzuolo, wo die Dämpfe von schwefliger Säure auf Gesteine oder Lava wirken, welche Thonerde und Kali enthalten, und in der Nähe von Erdbränden, so zu Dettweiler im Saarbrück'schen und in Frankreich im Departement *des Aveyron.* Der zu Tolfa und in einigen Gegenden Ungarns in grofser Masse vorkommende Alaunstein, welcher die Bestandtheile des Alauns, nur in anderen

Verhältnissen, enthält (siehe unten), ist ebenfalls ein Product ehemaliger vulcanischer Einwirkungen.

Vermischt man eine concentrirte Auflösung von schwefelsaurer Thonerde mit einer concentrirten Auflösung von schwefelsaurem Kali, so scheidet sich beim Umrühren der Alaun, in Folge seiner Schwerlöslichkeit in kaltem Wasser, als ein krystallinisches Pulver (Alaunmehl) aus. Wegen dieser Schwerlöslichkeit ist der Alaun dasjenige Thonerdesalz, welches am leichtesten und wohlfeilsten rein, namentlich frei von Eisensalzen, erhalten werden kann. Denn wenn auch die Lösungen der schwefelsauren Thonerde und des schwefelsauren Kalis neben diesen Salzen noch andere Salze enthielten, so bleiben diese in Auflösung zurück, während der Alaun niederfällt. Der Alaun erleidet bekanntlich sehr ausgedehnte Anwendung in der Färbekunst als Beizmittel. Hierbei kommt nur das Thonerdesalz, welches er enthält, in Betracht, indem dessen Thonerde sich mit der Faser des zu färbenden Stoffes verbindet (Seite 325); das Kalisalz ist meist ganz überflüssig. Schwefelsaure Thonerde, oder andere auflösliche Thonerdesalze, lassen sich daher in den meisten Fällen und oft zweckmäfsiger anstatt des Alauns anwenden. Aber man stellt doch meistens, mit einem Aufwande an schwefelsaurem Kali, Alaun dar, weil dieser, wegen seiner Schwerlöslichkeit, selbst aus unreinen wohlfeilen Materialien, leicht rein erhalten werden kann. In neuerer Zeit ist indess, wie oben erwähnt, zur Verwendung in der Färbekunst reine schwefelsaure Thonerde in den Handel gekommen.

Der Alaun wird im Grofsen in den sogenannten Alaunwerken oder Alaunhütten aus sehr verschiedenen Mineralien gewonnen, namentlich aus dem Alaunsteine, aus der Alaunerde (Alaunerze) und aus dem Alaunschiefer, seltener aus Steinkohlenasche, Thon und aus alaunhaltiger Lava.

Der Alaunstein findet sich zu Tolfa im Kirchenstaate und in den vulcanischen Gebirgen Ungarns. Er kommt derb oder krystallinisch in Gängen im Alaunfels, einer von Alaunstein durchdrungenen Quarzmasse, vor, deren Höhlungen mit Drusen von, in Rhomboëdern krystallisirtem, Alaunstein angefüllt sind.

Seiner Zusammensetzung nach ist der Alaunstein als ein sehr basischer Alaun zu betrachten, das heifst, als ein Alaun mit bedeutendem Ueberschusse an Thonerde, oder als eine Verbindung von Alaun mit Alaunerdehydrat. Cordier fand in dem krystallisirten Alaunsteine von Tolfa:

Schwefelsäure . .	35,5
Thonerde	39,6
Kali	10,0
Wasser	14,9
	100,0

woraus er die Formel: 2 ($KaO, SO_3 + Al_2O_3, 3 SO_3$) + 5 ($Al_2O_3, 3 HO$) ableitet. Rammelsberg giebt dafür eine einfachere: $KaO, SO_3 + Al_2O_3, 3 SO_3 + 3 (Al_2O_3, 3 HO)$. Nach Anderen enthält er drittel schwefelsaure Thonerde und schwefelsaures Kali. Der derbe Alaunstein ist ein Gemenge von Alaunstein mit Quarz und Thon, wie die folgenden Analysen beweisen.

Derber Alaunstein.

	von Tolfa. Klaproth.	aus Ungarn. Klaproth.	von Mont Dore. Cordier.
Kieselsäure . . .	56,5	62,2	28,4
Schwefelsäure . .	16,5	12,5	27,0
Thonerde	14,0	17,5	31,8
Kali	4,0	1,0	5,8
Wasser	3,0	5,0	3,7
Eisenoxyd	—	—	1,4
	99,0	98,2	98,1

Der Alaunstein wird in Kalköfen oder in ähnlichen Oefen auf gleiche Weise wie Kalk oder Gyps gebrannt, wobei man eine zu hohe Temperatur, welche Zusammensinterung zur Folge hat, vermeiden muss. Ohne vorhergegangene Calcination ist der Alaunstein zur Alaunfabrikation untauglich, da Wasser aus demselben nichts auflöst. Man nimmt an, dass durch das Brennen das mit der schwefelsauren Thonerde verbundene Thonerdehydrat das Wasser verliere, und deshalb dann nicht mehr auf den später mit Wasser auszuziehenden Alaun wirken könne. Der gebrannte Alaunstein wird nun in Haufen oder gemauerten Behältern, unter fortwährendem Feuchthalten, mehre Monate lang der Verwitterung preisgegeben, bis er sich in einen stark nach Alaun schmeckenden Brei verwandelt hat. Dieser wird mit warmem Wasser ausgelaugt, die Lauge in einem Sumpfe geklärt, dann abgedampft und zur Krystallisation in die Wachsgefäſse gebracht, in denen sich die Alaunkrystalle ausscheiden. Der zu Tolfa auf diese Weise bereitete Alaun ist der als sehr rein bekannte, sogenannte römische Alaun. Er ist mit einem zarten rothen, Eisenoxyd ent-

haltenden, Staube gemengt, welcher sich mit ihm zugleich in den Wachsgefäſsen absetzt, und welcher beim Auflösen in Wasser zurückbleibt.

Die Alaunerde, welche auch wohl Alaunerz genannt wird, findet sich im tertiären Gebirge in Lagern, abwechselnd mit Braunkohle, oder von dieser eingeschlossen, so namentlich zu Freienwalde an der Oder, zu Schwemmsal bei Düben ohnweit Leipzig, zu Muscau in der Lausitz, in der Thalausfüllung zwischen Helmstedt und Schöningen im Herzogthume Braunschweig, am Rhein u. s. w. Sie ist ein von Kohle und höchst fein vertheiltem Schwefelkies durchdrungener, leicht zerreiblicher magerer Thon von mehr oder weniger schwarzer Farbe. Der Alaunschiefer kommt im Uebergangsgebirge vor; es ist nämlich ein von Schwefelkies durchdrungener, von Kohle stark gefärbter, bisweilen feldspathhaltiger Thonschiefer. Der Alaunschiefer ist weit fester als die Alaunerde, aber die wesentlichen Bestandtheile sind im beiden dieselben, sie enthalten nämlich kieselsaure Thonerde (Thon), Schwefelkies und Kohle. Daher ist auch das chemische Verhalten und die Art und Weise der Alaungewinnung bei beiden so gleich, dass das für die Alaunerde Gesagte im Allgemeinen auch für den Alaunschiefer gilt.

Erhitzt man Alaunerde in einem Kölbchen, so wird nur wenig brenzliches Oel gebildet, als Beweis, dass die Kohle derselben wenig Wasserstoff enthält, und es sublimirt sich etwas Schwefel. Erhitzt man dieselbe unter Zutritt der Luft, so verbrennt die Kohle, es entweicht schweflige Säure und es bleibt ein durch Eisenoxyd gefärbter Thon zurück. Wasser zieht aus der frisch gegrabenen Alaunerde weder ein Eisen- noch Thonerdesalz aus, sie enthält also von diesen nichts gebildet. Lässt man dieselbe aber an der Luft liegen, so erfolgt die Oxydation des Schwefelkieses zu Eisenvitriol und Schwefelsäure (FeS_2 und 7 O geben FeO, SO_3 und SO_3), wie man leicht durch Behandeln der Erde mit Wasser nachweisen kann. Bei längerem Liegen wirkt die so entstandene freie Schwefelsäure auf den Thon, es bildet sich schwefelsaure Thonerde; da ferner ein Theil des Eisenoxyduls im vorhandenen Eisenvitriol durch die fortgesetzte Einwirkung des Sauerstoffs der Luft in Eisenoxyd verwandelt wird, wodurch, wie beim Stehen einer Eisenvitriolauflösung an der Luft ein basisch schwefelsaures Eisenoxyd abgeschieden wird, und neutrales schwefelsaures Eisenoxyd und freie Schwefelsäure in Auflösung bleiben [6 (FeO, SO_3) und 3 O können geben 2 Fe_2O_3, SO_3 und

Fe_2O_3, 3 SO_3 und 2 SO_3], so kann auch diese freie Schwefelsäure auf den Thon wirken, und da endlich das schwefelsaure Eisenoxyd durch die Thonerde des Thons allmälich zerlegt wird, so muss auch auf diese Weise eine Vermehrung der Menge der schwefel sauren Thonerde in der Alaunerde stattfinden.

Die Oxydation des Schwefelkieses in der Alaunerde ist, wie jeder andere Oxydationsprocess, von einem Freiwerden von Wärme begleitet; die Temperatur erhöht sich daher in beträchtlichen Massen der an der Luft liegenden Alaunerde sehr bedeutend, und sie kann leicht bis zur Entzündung der Kohle der Erde steigen. Bei dem Alaunschiefer erfolgt die Oxydation des Schwefelkieses nur höchst langsam, weil die Beschaffenheit desselben das Eindringen der atmosphärischen Luft verhindert; man muss denselben, um ihn locker zu machen, vorher rösten. Auch bei derjenigen Alaunerde, welche sich von selbst nicht stark erhitzt, befördert ein vorsichtig ausgeführtes Rösten den Zersetzungsprocess sehr. Es wird nämlich aus dem Schwefelkies (FeS_2) ein Theil Schwefel abgeschieden, wo dann ein weit leichter oxydirbares Schwefeleisen (FeS) zurückbleibt, und es verbrennt hierbei dieser Schwefel zu schwefliger Säure, welche durch ihre Wirkung auf den Thon schwefligsaure Thonerde giebt, die sich durch Einwirkung des Sauerstoffs der Luft, und von Wasser, allmälig in schwefelsaure Thonerde umwandelt.

In dem angeführten Verhalten der Alaunerde findet sich der Weg zur Erzeugung der schwefelsauren Thonerde, behufs der Darstellung von Alaun, vorgezeichnet. Man hat die Alaunerde, wenn nöthig geröstet, längere Zeit der Einwirkung der Luft auszusetzen und dieselbe auszulaugen, um eine Auflösung zu bekommen, welche schwefelsaure Thonerde enthält und welche also, nach gehöriger Concentration durch Zusatz eines Kali- oder Ammoniaksalzes Alaunmehl fallen lässt (Seite 332). Die Menge des Eisenvitriols, welche sich neben der schwefelsauren Thonerde in der Auflösung befindet, kann unter Umständen so bedeutend sein, dass ein Auskrystallisiren des Eisenvitriols vor der Alaunfällung zweckmäfsig, ja nothwendig erscheint.

Der im Allgemeinen befolgte Weg bei der Alaunfabrikation ist der folgende:

Die aus der Grube geförderte Alaunerde wird unter ein Dach in Haufen gebracht. Die Sohle, auf welche die Erde zu liegen kommt, besteht aus festgestampftem Thon, um sie für Wasser undurchdringlich zu machen. In Folge des unge-

hinderten Zutritts der Luft erfolgt die Oxydation des fein zertheilten Schwefelkieses unter starker Erhöhung der Temperatur. Diese Erhöhung der Temperatur, welche oft Entzündung des Haufens bewirkt, befördert das Vorschreiten des Oxydationsprocesses und der andern oben erwähnten Zersetzungsprocesse, namentlich die Bildung von schwefelsaurer Thonerde durch Einwirkung der gebildeten Schwefelsäure und schwefligen Säure auf den Thon, oder des Thons auf das entstandene Eisenoxydsalz, ungemein, aber es darf doch dieselbe nicht zu bedeutend werden, damit nicht ein Zusammensintern und eine Zersetzung der entstandenen Schwefelsäure-Salze stattfindet. Durch Umschaufeln der Haufen, durch Zusatz von frischer Alaunerde, durch Begiefsen mit Wasser, lässt sich die Temperatur herabstimmen; durch in Canäle gebrachtes Brennmaterial kann an zu kalten Stellen der Haufen entzündet werden. Die Zeit, binnen welcher die Bildung einer gehörigen Menge von schwefelsaurer Thonerde stattfindet, ist nach der Beschaffenheit der Alaunerde, nach der Temperatur der Luft und nach anderen Umständen verschieden; sie beträgt etwa ein Jahr bis zwei Jahre. Je länger im Allgemeinen die Alaunerde in dem Haufen bleibt, desto gröfser ist der Gehalt der daraus gewonnenen Lauge an schwefelsaurer Thonerde, desto geringer der Gehalt an Eisenvitriol, desto mehr ist nämlich von dem letztern Salze zur Bildung des erstern verbraucht worden. Die Alaunerde enthält aufser den früher erwähnten Bestandtheilen gewöhnlich schon Gyps gebildet, und durch Einwirkung von etwa vorhandenem kohlensauren Kalk und kohlensaurer Magnesia auf das Eisen- und Thonerdesalz entsteht noch mehr von diesem Salze und von schwefelsaurer Magnesia (Bittersalz). Je reicher übrigens die Alaunerde an Kalkverbindungen ist, desto weniger eignet sie sich zur Alaunfabrikation.

Im Alaunschiefer erfolgt, wie oben angegeben, wegen seiner gröfseren Festigkeit die Oxydation des Schwefelkieses höchst langsam; derselbe muss, um diese zu beschleunigen, geröstet werden. Man macht Haufen aus abwechselnden Schichten von Brennmaterial (Braunkohlen, Steinkohlenklein, Holz) und von Schiefern, zündet das Brennmaterial an und regulirt das Feuer durch eine Decke von ausgelaugtem Alaunschiefer, welche man dem Haufen giebt und welche man, wie es bei der Verkohlung des Holzes in Meilern geschieht, da verstärkt, wo die Verbrennung zu lebhaft erfolgt, da dünner macht oder entfernt, wo der Röstungsprocess zu langsam vorschreitet. Diese Decke von ausgelaugtem

Alaunschiefer wird, durch Einwirkung der schwefligen Säure, welche beim Rösten des Schiefers entweicht, wieder auslaugewürdig. Die Menge des Brennmaterials hängt von der Beschaffenheit des Schiefers ab; ist dieser sehr kohlehaltig, so braucht dasselbe fast nur die Entzündung einzuleiten. War das Brennmaterial Holz, so entsteht aus der Asche desselben etwas schwefelsaures Kali; war es Steinkohle, so entsteht schwefelsaures Ammoniak, indem diese beim Verbrennen ammoniakalische Dämpfe ausgiebt.

Sobald sich in dem Haufen eine beträchtliche Menge von auflöslichen Salzen, und namentlich von schwefelsaurer Thonerde, gebildet hat, was man an dem Auswittern dieser Salze, durch den Geschmack, durch Ausziehen kleiner Proben mit Wasser, Eindampfen des Auszugs und Fällen derselben mit schwefelsaurem Kali erkennt, wird zu dem Auslaugeprocesse geschritten.

Man bringt die Alaunerde oder den Alaunschiefer in Auslaugebehälter von ohngefähr 2 — 4 Fufs Tiefe, welche zu zwei oder zu drei terrassenförmig über einander stehen und entweder aus Bohlen zusammengesetzt, oder zweckmäfsiger aus Ziegeln gemauert und von einer Lage fettem Thon umgeben sind. Die gröfseren Stücke der Alaunerde werden auf dem Boden der Auslaugebehälter ausgebreitet, um das Abfliefsen der Lauge zu befördern, oder man versieht die Auslaugekästen mit einem, aus losen Brettern bestehenden, Seihboden und bringt zwischen diese und den wirklichen Boden eine Lage Stroh. Unter den Auslaugekästen, oder doch dicht bei denselben befinden sich in die Erde gemauerte Cisternen oder mit Blei ausgeschlagene Behälter, die Rohlaugensümpfe oder Rohlaugenbehälter, zur Aufnahme der abfliefsenden, bis zu einem bestimmten Punkte concentrirten, Lauge. Man übergiefst die Alaunerde in der obersten Reihe der Auslaugekästen mit Wasser, lässt die von dieser abfliefsende schwache Lauge auf die Alaunerde der darunter befindlichen zweiten Reihe, und die hier ablaufende stärkere Lauge endlich auf die Alaunerde der dritten, untersten, Reihe, wenn diese vorhanden, fliefsen und leitet sie von hier ab, wenn sie die erforderliche Concentration besitzt, in die Rohlaugensümpfe. Wie oft überhaupt die abfliefsende Lauge auf neue unausgelaugte Alaunerde gebracht werden muss, hängt ganz von dem Gehalte derselben ab. Das Aufgiefsen muss nämlich so oft wiederholt werden, dass die Lauge mit einer Concentration von 15 — 20° Baumé (1,11 bis 1,16 specif. Gew.) in die Sümpfe gelangt. Die durch Auslaugen erschöpfte Erde wird

wieder auf Halden gestürzt und kann nach längerer Zeit noch einmal ausgelaugt werden.

In den Rohlaugensümpfen wird die Lauge bis zur weiteren Bearbeitung aufbewahrt. Es scheiden sich in denselben die Stoffe, welche die Lauge trüben, ferner Gyps und ein basisches Eisenoxydsalz ab, welches durch Einwirkung der Luft auf den Eisenvitriol entsteht. Um die Zersetzung des Eisensalzes zu befördern, kann man zweckmäfsig der Rohlauge von Zeit zu Zeit von dem Alaunschlamme zusetzen, welcher bei den spätern Operationen abfällt, und welcher zum grofsen Theil aus einem basischen Alaune besteht. Die Rohlauge enthält im Wesentlichen schwefelsaure Thonerde, mehr oder weniger Eisenvitriol, schwefelsaure Eisenoxyd und Gyps, auch wohl Bittersalz (schwefelsaure Magnesia).

An einigen Orten, z. B. zu Schwemmsal, wird die schwache Rohlauge durch Gradiren concentrirt. Man lässt sie über Wände von Dornen tröpfeln, wie es mit der Salzsoole bei der Darstellung des Kochsalzes geschieht. Auf den Dornen setzt sich ein Dornenstein ab, welcher gröfstentheils aus Gyps besteht.

Die klare Lauge aus den Rohlaugensümpfen wird in Pfannen von Blei, Eisen oder Stein versotten. Pfannen von Blei sind wegen des Aufbrennens von Pfannenstein der Gefahr zu schmelzen sehr ausgesetzt; Eisen ist dauerhafter, wird aber doch auch von der Lauge angegriffen. Bei Anwendung von steinernen gemauerten Verdampfpfannen wird die Flamme des Brennmaterials über den Spiegel der Flüssigkeit geleitet, wozu natürlich ein Gewölbe über der Pfanne erforderlich ist. Man verkocht unter fortwährendem Zusatz von Rohlauge, bis der Inhalt der Pfanne ohngefähr 42^{0} B. (ein specif. Gew. von 1,40) zeigt oder, im Allgemeinen gesagt, bis die Lauge so weit concentrirt ist, als es geschehen kann, ohne dass dieselbe bei einer mittleren Temperatur ein Salz auskrystallisiren lässt, wobei angenommen wird, dass nicht Eisenvitriol, sondern schwefelsaure Thonerde ihr überwiegender Bestandtheil ist. Man lässt sie hierauf in der Pfanne oder in mit Blei ausgeschlagenen Kästen einige Zeit ruhig stehen, damit sich die sie trübenden Stoffe, namentlich Gyps und basisches schwefelsaures Eisenoxyd, absetzen, zapft sie dann noch heifs in den sogenannten M e h l k a s t e n oder Rührkasten, um aus derselben Alaunmehl auszufällen.

Man setzt darin nämlich der Lauge eine möglichst concentrirte Auflösung von schwefelsaurem Kali oder von schwefelsaurem Kali

und Chlorkalium hinzu, wo sich dann während des Erkaltens, wobei man fleifsig umrührt, der Alaun als ein krystallinisches Pulver, das Alaunmehl, abscheidet. Das schwefelsaure Kali, welches man zum Fällen benutzt, wird theils bei der Bereitung der Salpetersäure (II. 1. 122), theils bei der Bereitung der englischen Schwefelsäure (II. 1. 286) als Nebenproduct gewonnen und kann, wenn es, was gewöhnlich der Fall ist, nicht das neutrale Salz, sondern das saure oder ein Gemenge von beiden ist, mit Pottasche neutralisirt werden. Hierzu eignet sich die für andere Zwecke am wenigsten brauchbare, an kohlensaurem Kali arme Pottasche, welche viel schwefelsaures Kali und Chlorkalium enthält, sehr gut. Da das Chlorkalium wohlfeiler als das schwefelsaure Kali ist und doch von gleichem Gewichte mehr Alaun geben kann als letzteres, so ist es schon deshalb vortheilhaft, dasselbe, wenn es die Umstände gestatten, zugleich mit schwefelsaurem Kali anzuwenden. Die Fähigkeit des Chlorkaliums, zur Alaunbildung beizutragen, beruht darauf, dass es sich mit den in der Lauge befindlichen Schwefelsäure-Salzen von Eisenoxyd und Eisenoxydul (auch von Magnesia) zerlegt, indem Chloreisen auf der einen Seite, auf der andern schwefelsaures Kali sich bildet, welches letztere nun mit der schwefelsauren Thonerde den Alaun giebt. Unter welchen Umständen und in welcher Menge die Anwendung des Chlorkaliums statthaft ist, erkennt man hieraus sehr leicht. Die Benutzung dieses Salzes zur Alaunfabrikation kann nur erfolgen, wenn aufser der schwefelsauren Thonerde noch andere Schwefelsäure-Salze in der Lauge vorkommen; die anzuwendende Menge hängt von der Menge dieser Salze ab. Hätte man eine Lauge, welche fast nur schwefelsaure Thonerde enthielte, so würde auf Zusatz von Chlorkalium zwar auch Alaun erhalten werden, aber auf Kosten eines Antheils der schwefelsauren Thonerde selbst, indem Chloraluminium sich bildete. Wäre im entgegengesetzten Falle die Menge der anderen Schwefelsäure-Salze, so namentlich des schwefelsauren Eisenoxyds und Eisenoxyduls, in der Lauge, im Verhältniss zur schwefelsauren Thonerde sehr bedeutend, so würde die Schwefelsäure derselben zur Bildung der erforderlichen Menge von schwefelsaurem Kali hinreichen, und man würde also ganz allein Chlorkalium, ohne allen Zusatz von schwefelsaurem Kali, anwenden können. Die Beschaffenheit resp. Zusammensetzung der Lauge von den verschiedenen Alaunerden muss also entscheiden. Wollte man z. B. nach dem Ausfällen des Alauns die Mutterlauge auf Eisenvitriol verarbeiten, so dürfte nur so viel Chlor-

kalium zur Fällung benutzt werden, als durch das vorhandene schwefelsaure Eisenoxyd zersetzt werden könnte.

Das Chlorkalium, welches man zur Alaunfabrikation anwendet, wird bei mehreren chemischen Processen als Nebenproduct gewonnen, so namentlich bei der Darstellung des chlorsauren Kalis (Seite 131), bei der Fabrikation des Salpeters, bei der Bereitung der Seife aus Holzaschenlauge und Kochsalz, wo es neben unzersetztem Kochsalz in der Unterlauge bleibt (Seifensiederfluss), bei der Glasfabrikation unter Anwendung von Pottasche, wo es gemengt mit schwefelsaurem Kali die Glasgalle bildet (Seite 302). Benutzt man Pottasche auf oben angegebene Weise zur Alaunfabrikation, so kommt auch dadurch Chlorkalium in die Lauge.

In Frankreich wird die Fällung der Lauge häufig mit schwefelsaurem Ammoniak ausgeführt, wodurch man Ammoniakalaun erhält, der in der Färbekunst und für die meisten anderen Anwendungen die Stelle des Kalialauns vertreten kann. Man bedient sich dazu des rohen schwefelsauren Ammoniaks, wie es in den Salmiakfabriken, durch Zersetzung der ammoniakalischen Flüssigkeit von der trocknen Destillation thierischer Körper, mittelst Gyps oder Eisenvitriol, erhalten wird (Seite 204).

Die zur Fällung des Alaunmehls erforderliche Menge der Alkalisalze muss vorher an einer Probe der Lauge ermittelt werden; indess braucht dies nur annähernd zu geschehen, wenn man die Mutterlaugen in ein gemeinschaftliches Reservoir fliefsen lässt, wo dann eine Ausgleichung des Ueberschusses des einen Salzes durch einen Ueberschuss des andern Salzes, also eine fernere Ausscheidung von Alaun stattfindet. Auch setzt man in der Regel einen Theil der Mutterlauge der Rohlauge beim Versieden zu.

Sobald die Ausfällung in dem Mehlkasten möglichst vollständig erfolgt ist, lässt man das Alaunmehl sich zu Boden senken, zapft dann die Mutterlauge ab, bringt es auf eine geneigte Fläche von Brettern, von welcher die anhängende Lauge in den Mehlkasten zurückfliefst, und wäscht es dann mit reinem kalten Wasser ab, entweder in Körben oder ebenfalls auf einer geneigten Fläche, der Waschbühne, auf welcher man es unter Zufluss eines dünnen Wasserstromes fortwährend umrührt. Die ersten Waschwässer werden der Rohlauge zugesetzt, die späteren zum Waschen von neuen Mengen des Alaunmehls benutzt.

Das gewaschene Alaunmehl wird hierauf in kochendes Wasser in solcher Menge getragen, das eine Auflösung von 48 — 50° B. (1,50 specif. Gew.) entsteht. Man bringt dieselbe heifs in cy-

lindrische aus starken Stäben bestehende Fässer, die Wachsgefäfse, Wachsfässer, welche auseinander genommen werden können, und lässt den Alaun in Ruhe krystallisiren. Man zapft nach beendeter Krystallisation die Mutterlauge ab, nimmt die Wachsfässer auseinander, wäscht den Alaun (das Wachs), trocknet und verpackt ihn. Bisweilen wird derselbe auch, um ihn reiner zu haben, noch einmal umkrystallisirt.

Es ist schon oben angeführt worden, dass mit der Fabrikation des Alauns aus Alaunerde nicht selten die Gewinnung von Eisenvitriol verknüpft werden kann. Ist die Rohlauge sehr reich an Eisenvitriol, so kann dieselbe so weit eingedampft werden (auf 36 — 40° B.), dass der Eisenvitriol beim Erkalten auskrystallisirt, worauf man die Mutterlauge von der Krystallisation, nach weiterem Eindampfen, wenn dies erforderlich ist, mit den Alkalisalzen versetzt. Ist die Menge des Eisenvitriols weniger bedeutend, so fällt man aber erst den Alaun und verarbeitet dann die Mutterlauge des Alaunmehls auf das Eisensalz. Immer aber ist es zweckmäfsig, bei der Alaunfabrikation die Menge der schwefelsauren Thonerde auf Kosten des Eisenvitriols zu vermehren, da jene einen höhern Werth hat als dieser, es müsste denn sein, dass die Gewinnung des Eisenvitriols Hauptsache, die Gewinnung des Alauns nur Nebensache wäre (siehe Eisenvitriol).

Wenn man die concentrirte Rohlauge mit schwefelsaurem Kali allein, ohne allen Zusatz von Chlorkalium, fällte, so gäbe die erhaltene Mutterlauge, nach dem Eindampfen, ein vortreffliches Material zur Darstellung von rauchender Schwefelsäure oder zur Darstellung von Glaubersalz aus Kochsalz ab.

Auf ähnliche Weise wie aus der Alaunerde wird auch Alaun aus Schwefelkies und Thon enthaltenden Steinkohlen und Braunkohlen dargestellt. Man bringt den Gruss, das Kohlenklein, in sehr lange Haufen von ohngefähr 6 Fufs Höhe und 10 Fufs Breite, zündet sie an und lässt höchst langsam die Veraschung von aufsen nach innen vorschreiten. Die Verbrennung, welche sehr sorgfältig geleitet werden muss und welche Monate dauert, kann durch Abkratzen der gebildeten Schicht von Asche befördert, durch Beschütten des Haufens mit ausgelaugten Erzen vermindert werden. Von Zeit zu Zeit besprengt man den Haufen mit Wasser. Die beim Verbrennen der Kohlen aus deren Schwefelkies entstehende schweflige Säure wirkt auf den Thon der Asche, sie bildet mit der Thonerde desselben schwefligsaure Thonerde, welche sich allmälig in schwefelsaure Thonerde umwandelt (siehe Seite 335).

Ohngefähr alle zwei Wochen nimmt man die Aschenkruste von den Haufen ab und laugt die schwefelsaure Thonerde und den gebildeten Ammoniakalaun mit Wasser aus. Der Rückstand wird zum Bedecken der brennenden Haufen genommen, auf denen er durch Einwirkung der schwefligen Säure wieder auslaugewürdig wird (Schubarth).

Die Darstellung von schwefelsaurer Thonerde aus dem Thon, behufs der Umwandlung derselben in Alaun, dürfte bei dem jetzigen niedrigen Preise der Schwefelsäure wieder Aufmerksamkeit verdienen. Man nimmt, nach Dumas, Thon, welcher möglichst frei von Kalk und Eisenoxyd ist, calcinirt ihn in einem Reverberirofen, um ihn poröser zu machen, jedoch nicht so stark, dass ein Zusammensintern erfolgen könnte, verwandelt ihn in ein feines Pulver und bringt ihn in einem gemauerten Behälter, welcher mit einem Gewölbe überspannt ist und über welchen der heifse Rauch des Calcinirofens streicht, mit der Schwefelsäure zusammen. Auf 100 Thle. Thon werden 45 Thle. Schwefelsäure aus den Bleikammern von 45° B. (1,44 specif. Gew.) genommen. Unter beständigem Umrühren lässt man die Schwefelsäure mehrere Tage lang auf den Thon wirken, bis ein gleichförmiger Brei entsteht, welchen man herausnimmt, mehrere Monate hindurch an einem warmen Orte liegen lässt und dann mit heifsem Wasser auslaugt. Die so erhaltene Rohlauge wird, wie oben angegeben, weiter verarbeitet, nämlich eingedampft und mit Kali- oder Ammoniaksalzen gefällt.

Sprengel hat vorgeschlagen, den Feldspath und ähnliche Mineralien auf angegebene Weise mit Schwefelsäure zu behandeln, um ohne Anwendung von Kalisalzen oder Ammoniaksalzen Alaun zu gewinnen.

Es ist im Vorhergehenden mehrmal erwähnt worden, dass schweflige Säure durch ihr Zusammentreffen mit Thon die Bildung von schwefelsaurer Thonerde veranlasse. Zu Solfatara bei Puzzuola findet sich eine Lava, welche Thonerde und Kali enthält und welche durch das in Menge erzeugte Schwefligsäuregas in ein alaunhaltiges Mineral umgewandelt worden ist. Man sammelt den weifsen Anflug, löst ihn in Wasser, lässt die Auflösung sich klären und verdampft sie in bleiernen Pfannen, welche in den Boden gegraben sind, der daselbst eine Temperatur von 40° C. besitzt. Der erhaltene rohe Alaun giebt durch Umkrystallisiren einen sehr reinen Alaun.

Der Kalialaun ist in heifsem Wasser weit mehr auflöslich als in kaltem. Nach Poggiale liefern 100 Thle. Wasser bei 0° C. 3,3 Thle., bei 10° 9,5 Thle., bei 30° 22 Thle., bei 50° 31 Thle., bei 70° 90,7 Thle., bei 100° 357,5 Thle. Aus einer heifs bereiteten Auflösung desselben scheidet sich daher der gröfste Theil beim Erkalten, und zwar in Krystallen ans. Die Krystalle sind regelmäfsige Octaëder mit abgestumpften Ecken, das heifst mit Andeutungen der Würfelflächen. Der Geschmack des Alauns ist süfs und zusammenziehend. Er reagirt stark sauer und wirkt auffallend einer Säure ähnlich; er löst Metalle unter Entwickelung von Wasserstoffgas eben so leicht auf, als es freie Schwefelsäure thut. An der Luft verwittern die Alaunkrystalle ein wenig, beim Erhitzen schmelzen sie in ihrem Krystallwasser. Das geschmolzene Salz giebt bei fortgesetztem Erhitzen Wasser ab, es wird zähflüssig, schäumt stark auf und hinterlässt endlich eine leichte poröse Masse, welche unter dem Namen gebrannter Alaun (*Alumen ustum*) in den Officinen aufbewahrt und als schwaches Aetzmittel angewandt wird. Der gebrannte Alaun ist wasserfreier Alaun; er löst sich beim Uebergiefsen mit Wasser, aber nur höchst langsam, wieder auf. In der Glühhitze wird die schwefelsaure Thonerde des Alauns zersetzt, es entweichen schweflige Säure und Sauerstoff, und es bleibt ein Gemenge von Thonerde und schwefelsaurem Kali zurück.

Wenn man drei Theile Alaun mit einem Theile Zucker mengt, das Gemenge durch Erwärmen schmilzt und zur Trockne eindampft, dann in eine kleine irdene Flasche schüttet, diese in einen Tiegel stellt, darin mit Sand umgiebt, und das Ganze so lange glüht, bis aus der Oeffnung der Flasche eine blaue Flamme zum Vorschein kommt, welche man, nachdem sie einige Minuten gebrannt, durch Verschliefsen der Flasche mit einem Kreidestöpsel auslöscht, so findet man nach dem Erkalten ein schwarzes Pulver in der Flasche, das, an die Luft gebracht, rothglühend wird, das also einen Pyrophor darstellt. Auch in Sauerstoffgas entzündet sich dieser Pyrophor und verbrennt darin mit grofser Lebhaftigkeit. Die Entzündung scheint durch das höchst fein vertheilte Schwefelkalium bedingt zu werden, welches mit der Kohle und der schwefelsauren Thonerde gemengt ist. Man kann aus schwefelsaurem Kali allein, ohne schwefelsaure Thonerde, einen Pyrophor darstellen, aber derselbe entzündet sich nicht so sicher.

Die ausgedehnteste Anwendung erleidet der Alaun, wie schon erwähnt, in der Färbekunst als Beizmittel. Er wird dazu entweder für sich benutzt, oder man stellt sich den sogenannten neutralen

Alaun (siehe diesen) daraus dar, oder man zerlegt ihn durch essigsaures Bleioxyd, um eine Auflösung von essigsaurer Thonerde zu erhalten. Für einige Farben ist es durchaus nothwendig, dass der Alaun frei von Eisen sei. Der gewöhnliche in den Handel kommende Alaun enthält immer etwas Eisen, der römische Alaun ist fast ganz frei davon. Man prüft den Alaun auf seinen Gehalt an Eisensalz durch Blutlaugensalz. Ensteht dadurch sogleich oder doch bald in einer Alaunauflösung eine blaue Färbung, so ist der Gehalt an Eisen, rücksichtlich seiner Anwendung zu manchen Farben, sehr bedeutend; entsteht erst nach einigen Stunden eine Färbung, so ist derselbe so rein als der römische Alaun. Man gebraucht den Alaun ferner in der Weifsgerberei, indem man die geschwellten Häute in eine Auflösung von Alaun und Kochsalz legt. Chloraluminium, welches diese Lösung enthält, macht dieselben weifsgahr. Er wird ferner beim Leimen des Papiers als Zusatz zum Leim angewandt, theils um diesen vor schneller Verderbniss zu schützen, theils um eine in Wasser schwerer lösliche Verbindung mit dem Leim zu erzeugen, dnrch welche das Fliefsen des Papiers verhindert wird. Giebt man zu trübem Wasser eine, selbst höchst geringe, Quantität gepulverten Alauns, so scheidet sich die trübende Substanz in grofsen Flocken aus und das Wasser wird klar. Auch zum Klären anderer Flüssigkeiten hat man Alaun vorgeschlagen. Ein Zusatz von Alaun verbessert schlechtes Weizenmehl, so dass aus demselben ein weifseres und lockeres Brot bereitet werden kann, als ohne diesen Zusatz. Ein solcher unstatthafter Zusatz von Alaun zum Brote kann nach dem Einäschern des Brotes durch den Gehalt der Asche an Thonerde erkannt werden. Eine kochend gesättigte Auflösung von 2 Salpeter, 1 Kochsalz und 1 Alaun wird von den Goldarbeitern gebraucht, um die Oberfläche goldener Gegenstände reicher an Gold zu machen und sie zu färben. Wie schon oben erwähnt, zeigt der Alaun oft die Wirkung einer Säure; so zerlegt er auch hier Kochsalz und Salpeter gemeinschaftlich, wie eine Säure, er veranlasst das Freiwerden von Chlor und salpetriger Säure, welche vorzugsweise auf das Kupfer und Silber, weniger auf das Gold wirken. Das Chlorsilber wird durch das Kochsalz in Auflösung erhalten. Der Alaun wird endlich auch zur Darstellung von feuerabhaltenden Anstrichen auf Holz und Leinwand benutzt. Man löst gleiche Gewichtstheile Leim und Alaun auf, vermischt die Auflösungen, setzt denselben etwas Essig zu und streicht damit das Holz öfter an. Nach Prechtl soll man selbst Wasser in einem (dünnen)

hölzernen Gefäfse kochen können, welches diesen Anstrich erhalten hat.

Neutraler Alaun. Wenn man einer Auflösung von Alaun kohlensaures Kali oder Natron in kleinen Antheilen zusetzt, so löst sich der entstehende Niederschlag, welcher ein sehr basisches Salz ist, anfangs wieder auf. Hat man der Auflösung so viel von den Alkalisalzen zugesetzt, als, ohne einen bleibenden Niederschlag zu erzeugen, geschehen kann, so wird dieselbe eine Auflösung von neutralem Alaun genannt. Es ist klar, dass das kohlensaure Alkali der neutralen schwefelsauren Thonerde des Alauns einen Antheil Schwefelsäure entzieht, dass der neutrale Alaun also eine basisch schwefelsaure Thonerde und zwar wahrscheinlich halbschwefelsaure Thonerde ($2\ Al_2O_3\ 3\ SO_3$) enthält. In Gestalt dieser neutralen Auflösung wird der Alaun im Allgemeinen als Beizmittel (*mordant*) angewandt, da die Auflösung des gewöhnlichen Alauns wegen der sauren Reaction häufig die Farbentöne ändert, die Thonerde weniger leicht abgiebt und durch das Freiwerden von Schwefelsäure in Folge der Abgabe von Thonerde, auf das Zeug selbst nachtheilig wirken kann. Die Auflösung des neutralen Alauns entlässt den Ueberschuss an Thonerde ungemein leicht an die vegetabilische Faser und an damit geschüttelte Thierkohle. Durch Erhitzen wird die Auflösung ebenfalls zerlegt; es scheidet sich ein noch mehr basischer, unlöslicher, Alaun ab, das heifst ein Alaun, welcher ein noch basischeres Thonerdesalz enthält (Al_2O_3, SO_3), und es bleibt gewöhnlicher Alaun in Auflösung ($4\ Al_2O_3, 6\ SO_3 = 3\ (Al_2O_3, SO_3)$ und $Al_2O_3, 3\ SO_3$).

Lässt man die Auflösung des neutralen Alauns an der Luft verdampfen, so scheidet sich Alaun in Würfelform aus (kubischer Alaun), und es fällt gleichzeitig der erwähnte unlösliche Alaun nieder. Die Auflösung des so erhaltenen kubischen Alauns reagirt sauer und verhält sich ganz wie eine Auflösung von gewöhnlichem Alaun. Dies ist deshalb zu beachten, weil d'Arcet im römischen Alaune kubische Krystalle fand, deren Lösung sich beim Erwärmen über 40° C. in Folge der Abscheidung von unlöslichem Alaun trübte, sich also hiernach wie eine Lösung von neutralem Alaun verhielt. Wenn dieser Chemiker den kubischen Alaun in Wasser auflöste, dessen Temperatur niedriger als 40° C. war, so gab die Lösung wieder kubische Krystalle; während eine bei höherer Temperatur bereitete Lösung, in Folge der Abscheidung von unlöslichem Alaun, octaëdrische Krystalle lieferte. Es scheint aber ein solcher kubischer Alaun sehr selten vorzukommen, und nach

anderen Chemikern erhält man aus einer bei 30° C. bereiteten Lösung von römischem Alaun beim Abkühlen Octaëder, beim langsamen Verdunsten an der Luft auch Würfel.

Eine Auflösung von neutralem Alaun, welche sich der oben erwähnten ganz gleich verhält, kann auch dadurch dargestellt werden, dass man eine Auflösung von Alaun in der Kälte mit Thonerdehydrat digerirt. Diese Auflösung giebt beim Verdampfen ebenfalls gewöhnlichen Alaun in kubischen Krystallen unter Abscheidung von unlöslichem Alaun.

Unlöslicher Alaun wird die Verbindung von schwefelsaurem Kali mit drittelschwefelsaurer Thonerde genannt. Man erhält dieselbe, wie schon im Vorhergehenden mitgetheilt, durch Erhitzen einer Auflösung von sogenanntem neutralen Alaune, ferner durch Kochen von Thonerdehydrat mit einer Auflösung von Alaun und endlich durch unvollständige Zersetzung einer heifsen Alaunauflösung mit kohlensauren Alkalien.

Wie der neutrale Alaun als eine Verbindung von 1 At. Alaun mit 1 At. Thonerdehydrat betrachtet werden kann, so lässt sich der unlösliche Alaun als eine Verbindung von 1 At. Alaun mit 2 At. Thonerdehydrat betrachten. Glüht man nämlich den unlöslichen Alaun schwach, so entweicht das Hydratwasser der Thonerde, und aus dem Rückstande nimmt dann Wasser bei anhaltender Digestion gewöhnlichen Alaun auf. Man wird sich erinnern, dass der Alaunstein ein ganz ähnliches Verhalten zeigte (Seite 333) und ebenfalls als eine Verbindung von Alaun mit Thonerdehydrat angesehen werden konnte.

Ammoniakalaun. Schwefelsaure Ammoniumoxyd-Thonerde. — Formel: $AmO, SO_3 + Al_2O_3, 3SO_3 + 24$ aq. — Atomgewicht oder Aequivalent: 5667,8 oder 453,46. — In 100: Thonerde 11,32, Ammoniak 3,77, Schwefelsäure 35,29, Wasser 49,62 oder: schwefelsaures Ammoniumoxyd 14,55, schwefelsaure Thonerde 37,78, Wasser 47,67.

Wird erhalten durch Vermischen einer Auflösung von schwefelsaurer Thonerde mit schwefelsaurem Ammoniak. Hat die Krystallgestalt, die Auflöslichkeit und die meisten anderen Eigenschaften mit dem Kalialaun gemein, unterscheidet sich von demselben aber dadurch, dass Kali oder Kalk Ammoniak daraus frei machen und dass er beim Glühen reine Thonerde hinterlässt (Seite 323).

Der Ammoniakalaun kann für die meisten Anwendungen den Kalialaun vertreten, und in Frankreich werden bei der Alaunfabrikation anstatt der Kalisalze häufig Ammoniaksalze angewandt.

Auch der in Deutschland allgemein gebräuchliche Kalialaun enthält bisweilen einen Theil des Kalis durch Ammoniumoxyd vertreten, indem man der Lauge von schwefelsaurer Thonerde neben Kalisalzen hier und da gefaulten Urin zusetzt.

Durch vorsichtiges Zugeben von Ammoniakflüssigkeit zu einer Auflösung von Ammoniakalaun entsteht eine Auflösung von neutralem Alaun und durch eine gröfsere Menge bildet sich ein Niederschlag von unlöslichem Alaun (siehe Kalialaun).

Natronalaun. Schwefelsaure Natron-Thonerde. — Formel: $NaO, SO_3 + Al_2O_3, 3\,SO_3 + 24\,aq$ — Atomgewicht oder Aequivalent: 5732 oder 458,6. — In 100: Thonerde 11,20, Natron 6,81, Schwefelsäure 34,90, Wasser 47,1, oder: schwefelsaure Thonerde 37,36, schwefelsaures Natron 15,54, Wasser 47,1.

Der Natronalaun, obgleich in den meisten Eigenschaften dem Kalialaun ganz ähnlich und für alle Anwendungen ebenso brauchbar als dieser, unterscheidet sich von demselben doch dadurch sehr, dass seine Krystalle an der Luft verwittern und sich in Wasser sehr leicht auflösen. Wegen dieser Leichtlöslichkeit des Natronalauns können bei der Alaunfabrikation Natronsalze nicht die Kali- und Ammoniaksalze vertreten. Man erhält Krystalle des Natronalauns durch freiwilliges Verdampfen einer concentrirten Auflösung von schwefelsaurem Natron und schwefelsaurer Thonerde, oder zweckmäfsig dadurch, dass man diese Auflösung in einem mehr hohen als weiten Gefäfse mit einer Schicht starken Weingeistes übergiefst, welche derselben allmälig das Wasser entzieht.

Auch ein Lithionalaun kann dargestellt werden.

Manganalaun, Eisenalaun, Chromalaun sind Alaune, in denen die schwefelsaure Thonerde durch die Schwefelsäure-Salze von Manganoxyd, Eisenoxyd, Chromoxyd vertreten sind und welche man bei diesen Salzen erwähnt findet.

Schwefelsaure Magnesia-Thonerde (Magnesia-Alaun?) krystallisirt aus einer Auflösung der beiden constituirenden Salze, beim beträchtlichen Säureüberschuss, in langen nadelförmigen Krystallen. Der in der Natur vorkommende sogenannte Faseralaun besteht aus ähnlichen Krystallen, in denen die Magnesia ganz oder theilweis durch Manganoxydul und Eisenoxydul vertreten ist. Da die Krystalle dieser Salze nicht dem regulären Systeme angehören, so können dieselben streng genommen nicht zu den Alaunen gezählt werden. Man nimmt zwar im Allgemeinen an, dass ihre Zusammensetzung mit der des Alkali-Alauns überein-

stimme, dass sie namentlich 24 Aeq. Wasser enthalten, aber Apjohn und Kane fanden in dem Salze vom Buschmanflusse in Südafrica 25 Aeq. Wasser. Nach Graham lassen sich diese Salze betrachten als Verbindungen eines zur Magnesiagruppe gehörenden Schwefelsäure-Salzes, welches sein Atom Constitutionswasser bei sich behielt, mit schwefelsaurer Thonerde; die Magnesiaverbindung z. B. als: $MgO, SO_3, HO + Al_2O_3, 3 SO_3 + 24 aq$.

Schwefligsaure Thonerde. Thonerdehydrat löst sich in wässeriger schwefliger Säure; die Auflösung giebt beim Verdampfen im Vacuo über Schwefelsäure einen gummiähnlichen Rückstand, welcher an der Luft in Schwefelsäure-Salz übergeht. Erhitzt man die Auflösung auf 74° C., so scheidet sich, unter Entwickelung von schwefliger Säure, ein weifses Pulver aus, der Formel: $Al_2O_3, SO_2 + 4 aq$. entsprechend, und die davon getrennte Flüssigkeit ist völlig frei von Thonerde, wenn so lange erhitzt wurde, als noch schweflige Säure entwich. In höherer Temperatur entlässt dies unlösliche Salz Wasser und schweflige Säure und es bleibt reine Thonerde; an der Luft verwandelt es sich, besonders im feuchten Zustande, in schwefelsaure Thonerde (Gougginsperg).

Unterschwefelsaure Thonerde. Das Salz kann durch wechselseitige Zersetzung von schwefelsaurer Thonerde und unterschwefelsaurem Baryt erhalten werden. Die Auflösung giebt beim Verdunsten kleine Krystalle, aber es entsteht dabei zugleich sehr viel Schwefelsäure-Salz (Heeren).

Selensaure Thonerde gleicht im Allgemeinen völlig dem Schwefelsäure-Salze (Berzelius).

Selenigsaure Thonerde. Das neutrale Salz fällt beim Vermischen der Auflösungen eines Thonerdesalzes und eines neutralen selenigsauren Alkalis als weifses Pulver nieder. Durch Auflösen desselben oder von Thonerdehydrat in wässeriger seleniger Säure erhält man beim Abdampfen zweifach saures Salz als gummiähnliche Masse.

Salpetersaure Thonerde wird durch Verdampfen einer Auflösung von Thonerdehydrat in Salpetersäure, jedoch schwierig, in strahlenförmig gruppirten Krystallen erhalten, welche an der Luft zerfliefsen und auch in Alkohol löslich sind. Ammoniak fällt aus der Auflösung in Wasser ein basisches Salz, als kleisterartigen Niederschlag, welchem überschüssiges Ammoniak die Säure nicht entzieht.

Chlorsaure Thonerde ist ein zerfliefsliches Salz und kann wie das Magnesiasalz dargestellt werden (Berzelius).

Ueberchlorsaure Thonerde ist zerfliefslich und in Alkohol löslich (Serullas).

Bromsaure Thonerde. Durch Auflösen von Thonerdehydrat in der Säure und Verdampfen der Auflösung über Schwefelsäure erhält man eine zerfliefsliche durchsichtige Masse (Rammelsberg).

Jodsaure Thonerde gleicht der bromsauren Thonerde und wird wie diese dargestellt.

Phosphorsaure Thonerde. Setzt man zu einer Auflösung von gewöhnlichem phosphorsauren Natron eine Auflösung von Alaun oder von einem andern neutralen Thonerdesalze, so entsteht ein Niederschlag von phosphorsaurer Thonerde, welcher nach Rammelsberg die Formel: Al_2O_3, PO_5 hat, und welcher beim Schmelzen eine porzellanartige Masse giebt. Phosphorsäure löst dies Salz auf, und das so entstehende saure Salz schmilzt zu einem farblosen Glase. Auch andere Säuren lösen dasselbe leicht auf. Wird eine solche Auflösung mit einem Uebermaafse an Ammoniak versetzt, so fällt ein basisches Salz, nach der Formel: $4\ Al_2O_3$, $3\ P_2O_5$ zusammengesetzt, nieder. Dasselbe löst sich in Kali- und Natronlauge auf und wird aus dieser Auflösung durch Salmiak, oder nach dem Ansäuren, durch Ammoniak unverändert wieder gefällt; es gleicht so sehr in seinem Verhalten der reinen Thonerde, dass selbst von ausgezeichneten Chemikern die Phosphorsäure darin übersehen worden ist. Das interessante Mineral Wawellit wurde nämlich nach früheren Untersuchungen für Thonerdehydrat gehalten, bis Fuchs 35 Proc. Phosphorsäure in demselben nachwies. Der Wawellit ist die Verbindung der letzterwähnten basisch phosphorsauren Thonerde mit Fluoraluminium; Berzelius giebt demselben die Formel: $Al_2Fl_3 + 3\ (4\ Al_2O_3,\ 3\ P_2O_5,\ 18\ HO)$. Eine Verbindung von phosphorsaurer Thonerde mit phosphorsaurem Lithion und Natrium-Aluminiumfluorid ist das seltene Mineral Amblygonit.

Versetzt man eine Auflösung der phosphorsauren Thonerde in Salzsäure mit Weinsäure, so entsteht auf Zusatz eines Ueberschusses von Ammoniak kein Niederschlag, weil die Weinsäure die Fällung der Thonerde, wie die vieler anderen Basen, durch Alkalien, verhindert. Fügt man nun zu der ammoniakalischen Flüssigkeit eine Auflösung von Chlorammonium-Magnesium hinzu, so entsteht der bekannte krystallinische Niederschlag von phos-

phorsaurer Ammoniak-Magnesia (Otto). Auf diese Weise lassen sich selbst ziemlich geringe Mengen von phosphorsaurer Thonerde, welche einem Niederschlage von Thonerdehydrat beigemischt sind, nachweisen. — Fuchs löst die phosphorsaure Thonerde, um sie zu zerlegen, in Kalilauge auf, setzt eine Lösung von kieselsaurem Kali (Kieselfeuchtigkeit, Seite 143) hinzu, erhitzt bis zum Sieden, wodurch kieselsaures Thonerde-Kali niederfällt, filtrirt die Flüssigkeit ab, und entfernt daraus durch Ansäuren und Eindampfen zur Trockne die Kieselsäure der überschüssig zugesetzten Kieselfeuchtigkeit. Aus dem Rückstande nimmt Wasser die Phosphorsäure, welche mit der Thonerde verbunden war, als phosphorsaures Kali auf, und es kann in dieser Verbindung die Säure leicht nachgewiesen werden. — Berzelius mengt die phosphorsaure Thonerde mit ohngefähr $^3/_4$ ihres Gewichts Kieselsäure und glüht das Gemenge mit 3 kohlensaurem Natron. Wasser nimmt aus der geglühten Masse phosphorsaures Natron auf, neben einer geringen Menge von kieselsaurem Natron, die durch Ammoniak entfernt werden kann. Das Ungelöste ist eine Verbindung von Kieselsäure, Thonerde und Natron, und lässt sich durch Säuren zerlegen. Der Zusatz von Kieselsäure ist erforderlich, weil sich die phosphorsaure Thonerde in einer concentrirten Auflösung von kohlensaurem Natron auflöst.

Phosphorigsaure Thonerde ist in Wasser wenig löslich. Sie fällt nieder, wenn man zu einer concentrirten Alaunlösung eine mit Ammoniak gesättigte Auflösung von Phosphorsuperchlorür setzt (H. Rose).

Unterphosphorigsaure Thonerde trocknet zu einer luftbeständigen gummiähnlichen Masse ein (H. Rose).

Borsaure Thonerde. Beim Vermischen einer Alaunlösung und Boraxlösung scheiden sich, nach Beudant, weifse perlglänzende Schuppen aus, die von Borsäure zu einem sauren Salze gelöst werden.

Silicate von Thonerde und Silicate von Thonerde mit Silicaten anderer Basen. Diese Verbindungen bilden eine sehr grofse Reihe ausgezeichneter Mineralien, von denen mehre schon früher erwähnt worden sind, und über welche Rammelsberg's Handwörterbuch des chemischen Theiles der Mineralogie Seite 303 u. f. nachgesehen werden kann. Nur die Zusammensetzung der bekanntesten mag hier einen Platz finden.

Der Cyanit oder Disthen, welcher in sehr harten, meist bläulichen Krystallen vorkommt, ist eine basisch kieselsaure Thon-

erde. Arfvedson giebt demselben die Formel: $2\ Al_2O_3, SiO_3$; v. Kobell die Formel: $2\ Al_2O_3, SiO_3 + 3\ Al_2O_3, SiO_3$. Chiastolith und Talksteinmark sind ähnlich zusammengesetzte Mineralien.

Agalmatolith ist nach Lychnell neutrale kieselsaure Thonerde: $Al_2O_3, 3\ SiO_3$; nach Anderen eine wasserhaltige Verbindung von kieselsaurer Thonerde mit kieselsaurem Kali.

Der Kaolin (die Porzellanerde) und der Thon enthalten kieselsaure Thonerde, gemengt mit anderen Substanzen. Siehe über diese secundären Erzeugnisse weiter unten.

Die Verbindungen der kieselsauren Thonerde mit kieselsaurem Kali oder Natron sind im Mineralreiche sehr verbreitet; sie machen einen beträchtlichen Theil der festen Erdrinde aus.

Der Feldspath ist die bekannteste und verbreitetste dieser Verbindungen. Er besteht aus gleichen Atomen neutralem kieselsauren Kali und neutraler kieselsaurer Thonerde; seine Formel ist $KaO, SiO_3 + Al_2O_3, 3\ SiO_3$, und er enthält in 100: Kieselsäure 65,21, Thonerde 18,13, Kali 16,66. Substituirt man in der Formel für den wasserfreien Alaun dem Schwefel Kiesel, so erhält man die Formel des Feldspaths. Der Feldspath giebt einen der drei Hauptbestandtheile des Granits und Gneises ab. Durch Verwitterung desselben, wobei durch Wasser kieselsaures Kali ausgelaugt wird, kann aus demselben Porzellanerde entstehen. (Siehe unten bei Kaolin und Thon.)

Der Feldspath ist die Hauptquelle von allem Kali und von allen Kaliverbindungen, welche wir benutzen. Die Pflanzen nehmen das Kali aus den verwitterten granitischen Gebirgsarten und aus dem Thon auf, und aus der Asche derselben gewinnen wir die Pottasche (Seite 74). Behandelt man höchst fein pulverisirten Feldspath mit concentrirter Schwefelsäure, so wird unter Abscheidung von Kieselsäure Alaun gebildet. In dem glasigen Feldspathe ist ein Theil des Kalis durch Natron vertreten. (Siehe Albit).

Leucit oder Amphigen ist ein, vorzüglich in der Lava des Vesuvs, in Krystallen vorkommendes, nicht schmelzbares Mineral. Kali und Thonerde stehen darin in demselben Verhältnisse zu einander, wie im Feldspath, aber es enthält ein Dritttheil Kieselsäure weniger. Es ist daher eine Verbindung von gleichen Atomen zweidrittelkieselsaurem Kali und zweidrittelkieselsaurer Thonerde, und die Formel dafür: $3\ KaO, 2\ SiO_3 + 3\ (Al_2O_3, 2\ SiO_3)$. Eine ähnliche Verbindung wird erhalten durch Fällen einer ge-

sättigten Auflösung von Thonerde in Kalilauge mittelst einer Auflösung von kieselsaurem Kali (Berzelius).

Schmilzt man ein Gemisch von Kieselsäure und Thonerde mit einem Ueberschusse von Kali, so bleibt beim Behandeln der Masse mit Wasser, um alles Auflösliche zu entfernen, ein Pulver zurück, in welchem Kali und Thonerde ebenfalls in dem Verhältnisse wie im Feldspath vorkommen, in welchem aber zwei Dritttheile weniger Kieselsäure enthalten ist. Diese Verbindung besteht daher aus gleichen Atomen drittelkieselsaurem Kali und drittelkieselsaurer Thonerde.

Albit oder Natronfeldspath gleicht sehr dem gewöhnlichen Feldspath, kommt aber weit weniger allgemein vor. Seine Zusammensetzung ist die des Feldspaths, nur dass Natron das Kali vertritt. Die Formel ist nämlich: $NaO, SiO_3 + Al_2O_3, 3 SiO_3$. Die berechnete Zusammensetzung ist hiernach in 100: Natron 11,69, Thonerde 19,22, Kieselsäure 69,09.

Nach Abich enthält der Albit auch Kali, und da der glasige Feldspath Natron enthält (wie oben angegeben), so ergiebt sich hieraus die Isomorphie und Dimorphie von Kali und Natron. Die allgemeine Formel für Feldspath und Albit ist daher $\left.\begin{matrix}KaO\\NaO\end{matrix}\right\}, SiO_3 + Al_2O_3, 3 SiO_3$. Selbst Kalk kann bisweilen die Alkalien vertreten.

Der Porzellanspath von Obernzell bei Passau enthält nach Fuchs Silicate von Thonerde, Natron und Kalk. Die Formel: $NaO, SiO_3 + Al_2O_3, SiO_3 + 3 CaO, 2 SiO_3 + 2 (Al_2O_3, SiO_3)$ verlangt in 100: Kieselsäure 50,57, Thonerde 28,13, Kalkerde 15,59, Natron 5,70.

Analcim ist das dem Leucit entsprechende Natronsilicat. Es krystallisirt wie der Leucit, enthält aber 8,27 Proc. oder 6 At. Wasser. Die Formel ist: $3 NaO, 2 SiO_3 + 3 (Al_2O_3, 2 SiO_3) + 6 H_2O$.

Die Verbindung von drittelkieselsaurem Natron mit drittelkieselsaurer Thonerde kann wie die entsprechende Kaliverbindung erhalten werden. Der Nephelin, welcher besonders am Vesuv in sechsseitigen Säulen krystallisirt vorkommt, und der Eläolith, der sich namentlich bei Fredriksvärn in Norwegen findet, haben dieselbe oder doch eine ganz ähnliche Zusammensetzung, enthalten aber Natron und Kali. Die Formel dafür ist: $3 \left.\begin{matrix}KaO\\NaO\end{matrix}\right\}, SiO_3, + 3 (Al_2O_3, SiO_3)$, oder, da Kali und Natron in

dem Verhältnisse von 1 : 4 vorkommen, $3 \left.\begin{matrix} {}^{1}/_{5}\,KaO \\ {}^{4}/_{5}\,NaO \end{matrix}\right\}, SiO_3 + 3$ Al_2O_3, SiO_3). Scheerer hat die Formel: $2 \left.\begin{matrix} KaO \\ NaO \end{matrix}\right\}, SiO_3 + 2$ (Al_2O_3, SiO_3) dafür berechnet.

Mesotyp ist eine wasserhaltige Verbindung von kieselsaurer Thonerde mit kieselsaurem Natron oder kieselsaurem Kalk oder mit beiden. Sodalith, eine wasserfreie Verbindung von kieselsaurer Thonerde mit kieselsaurem Natron und vielleicht Chlornatrium.

Die beiden Silicate von Thonerde und Lithion (und Natron) sind:

Petalit und Spodumen oder Triphan, welche ohngefähr 5—6 Proc. Lithion und Natron enthalten. Berzelius giebt dem ersteren die Formel: $3 \left.\begin{matrix} LiO \\ NaO \end{matrix}\right\}, 4\,SiO_3 + 4\,(Al_2O_3, 4\,SiO_3)$; dem letzteren die Formel: $3 \left.\begin{matrix} LiO \\ NaO \end{matrix}\right\}, 4\,SiO_3 + 4\,(Al_2O_3, 2\,SiO_3)$. (Rammelsberg a. a. O. Bd. II. Seite 47 und 171.)

Harmotom ist ein wasserhaltiges Silicat von Thonerde und Baryt.

Silicate von Kalk und Thonerde verbinden sich in sehr verschiedenen Verhältnissen, zahlreiche Mineralien bildend. Die meisten derselben enthalten Wasser, weshalb sie vor dem Löthrohre behandelt aufschäumen. Wegen dieser Eigenschaft sind sie Zeolithe genannt worden. Das eine derselben, welches wegen seines Glanzes den Namen Stilbit führt, correspondirt hinsichtlich seiner Zusammensetzung mit dem Feldspath, enthält aber 6 Aeq. Wasser; seine Formel ist: $CaO, SiO_3 + Al_2O_3, 3\,SiO_3 + 6\,HO$. Eine geringe Menge von dem einen oder andern Alkali findet sich häufig in diesen Mineralien, neben geringen Mengen von Eisenoxydul und anderen zur Magnesiagruppe gehörenden Oxyden; sie vertreten, wie man annehmen kann, theilweise den Kalk. Es gehören dazu Chabasit, Prehnit, Labrador, Skapolith, Axinit, Turmalin, Epidot, Glimmer, Talk, Granat und andere. In mehreren derselben wird die Thonerde theilweise durch Eisenoxyd, auch durch Manganoxyd vertreten.

Der Seifenstein ist eine Verbindung von kieselsaurer Thonerde und kieselsaurer Magnesia. Er hat diesen Namen erhalten, weil er im Aeufsern der venetianischen Seife gleicht und sich auch wie diese anfühlen lässt. Die Formel derselben ist: 2 (3 MgO,

$2 SiO_3) + Al_2O_3, SiO_3 + 10 HO$ (Rammelsberg). Der Dichroit, so genannt, weil er nach der einen Richtung farblos, nach der andern blau erscheint, enthält ebenfalls Silicate von Magnesia und Thonerde, nur ist die Magnesia theilweise durch Eisenoxydul und Manganoxydul vertreten.

Lasurstein wird das mehr oder weniger dunkelblaue, in China, Thibet und der Bucharei vorkommende und als Schmuckstein benutzte seltene Mineral genannt, aus welchem man vorzüglich früher die ausgezeichnete blaue Farbe, das Ultramarin, durch auf besondere Weise bewerkstelligtes Abschlämmen erhielt. (Dumas, Handbuch der angewandten Chemie von Alex und Engelhart, Bd. II. Seite 423.) Die neueste Analyse des Lasursteins ist von Varrentrapp angestellt worden. Derselbe fand:

Kieselsäure	45,50
Schwefelsäure	5,89
Thonerde	31,76
Natron	9,09
Kalkerde	3,53
Eisen	0,86
Wasser	0,12
Chlor	0,42
Schwefel	0,95
	98,11

Aehnliche Resultate wurden schon früher von Gmelin und Klaproth erhalten. Die merkwürdige Zusammensetzung des Lasursteins hat manchfache Ansichten über die färbende Verbindung, welche in demselben enthalten sein könne, hervorgerufen. Man schrieb früher die Farbe einer Verbindung von Schwefelnatrium mit Thonerde oder vielleicht Schwefelaluminium zu; Varrentrapp stellte zuerst die Vermuthung auf, dass eine Verbindung des Schwefels mit Eisen das färbende Princip sein könne, da der nicht blau gefärbte Nosean bis auf den Mangel an Eisen eine dem Lasursteine analoge Zusammensetzung habe, und diese Vermuthung ist seitdem so gut wie Gewissheit geworden. Nachdem der Lasurstein und das daraus bereitete Ultramarin (letzteres besonders von Clement und Desormes) analysirt waren, beschäftigte man sich sofort mit der Erzeugung des Ultramarins auf künstlichem Wege; und Guimet in Frankreich und Gmelin stellten dasselbe, jedoch auf kostspieligem Wege, auch wirklich dar. In der neuesten Zeit ist die Bereitung des künstlichen Ultramarins auf eine so hohe Stufe der Vollkommenheit gebracht wor-

den, dass diese schöne Farbe gewiss die meisten anderen blauen Farben verdrängen, namentlich den Verbrauch der Smalte, zum Bläuen des Papiers sehr schmälern wird. Dass die Bereitung des künstlichen Ultramarins unter Zuziehung sehr wohlfeiler Materialien, also von Porzellanthon, Soda und Schwefel stattfindet, beweist der niedere Preis desselben, welcher nach Angabe der Fabrikanten selbst, doch noch einen enormen Gewinn bringt. In der Porzellanfabrik zu Meifsen und in Nürnberg bereitet man vortreffliches Ultramarin. Die folgenden Analysen von künstlichem Ultramarin mögen einen Platz finden, um zu beweisen, dass die Zusammensetzung desselben, besonders nach der Zusammensetzung des Thons, sehr verschieden ist.

Künstliches Ultramarin.	Varrentrapp.	Griepenkerl.	Mehrens.
Kieselerde	45,60	33,9	32,85
Thonerde	23,30	34,4	33,85
Natron	21,48	15,8	18,65
Kali	1,75	—	—
Kalk	0,02	0,8	0,70
Schwefelsäure	3,83	3,6	3,60
Schwefel	1,68	4,6	3,75
Eisen	1,06	—	—
Chlor	Spuren	—	—
Eisenoxyd	—	2,4	2,70
Schwefelsaure Kalkerde und schwefelsaures Natron, durch Wasser ausziehbar	—	4,6	—
	98,72	100,1	96,10

Das von Varrentrapp analysirte Ultramarin war aus der Meifsener Porzellanfabrik; von dem durch Griepenkerl und Mehrens in meinem Laboratorium analysirten war die Fabrik unbekannt. Das letztere enthielt auch eine organische Substanz (Harz) und im lufttrocknen Zustande 5 Proc. Feuchtigkeit. Elsner, sowie später Carus, Kato und Andere haben ebenfalls, wie Griepenkerl und Mehrens, 4 Proc. Schwefel und darüber gefunden.

Nach Robiquet soll man zur Darstellung von künstlichem Ultramarin 6 Thle. Porzellanthon, 9 Thle Schwefel und 8 Thle. trocknes kohlensaures Natron so lange erhitzen, bis keine Dämpfe mehr entweichen, dann den Rückstand an der Luft liegen lassen, wo er unter Anziehung von Feuchtigkeit blau wird, ihn dann mit

Wasser auswaschen, noch einmal glühen und zerreiben. Die neuesten Angaben über die Fabrikation des künstlichen Ultramarins sind von Prückner (Journal für prakt. Chemie. 1844. 33. 257).

Kaolin. Thon.

Porzellan, Steinzeug. Fayence, Töpferwaare, Ziegel.

Wir umfassen mit dem Namen Thon die leicht zerreiblichen, theils ungefärbten, theils gefärbten erdigen Substanzen, welche mit Wasser eine plastische Masse geben und die Basis der manchfaltigen irdenen Geschirre, vom Porzellan bis zur Töpferwaare, und der Ziegel abgeben. Die verschiedenen Thonarten bestehen aus kieselsaurer Thonerde, gemengt mit verschiedenen anderen Substanzen, welche theils von der Art und Weise der Bildung des Thones herrühren, theils sich demselben später beimischten.

Der Thon ist ein secundäres Erzeugniss, er ist ein Product der Zersetzung anderer Mineralien, namentlich des Feldspaths, des Albits, des Porzellanspaths. Aus diesen Mineralien, deren Bestandtheile, wie oben angegeben, kieselsaure Thonerde und kieselsaure Alkalien (und kieselsaurer Kalk im Porzellanspath) sind, ist durch Einwirkung von Kohlensäure und Wasser der gröfste Theil des Kalis und ein Theil der Kieselsäure entfernt worden, und so kieselsaure Thonerde, gemengt mit mehr oder weniger unzersetztem Mineral und freier Kieselsäure, das ist Thon, zurückgeblieben. So findet sich der Thon nicht selten am Orte der Entstehung im Urgebirge oder in Trümmern desselben, gemengt mit Quarz, auch mit Glimmer, was seine Bildung aus dem Feldspathe des Granits, eines Porphyrs u. s. w., anzeigt, und bisweilen besitzt derselbe sogar noch die Gestalt des Feldspaths. Dieser am Orte seiner Bildung lagernde Thon, welcher weifs, erdig ist und mit Wasser angerührt eine nur wenig plastische Masse giebt, wird Kaolin oder von seiner Anwendung Porzellanerde, auch wohl Porzellanthon genannt. Wegen der Leichtigkeit, mit welcher sich der Thon im Wasser suspendirt, ist derselbe durch Fluthen häufig vom Orte der Entstehung weggeschwemmt und an entfernten Orten beim ruhigen Stehen des

Wassers, gemengt mit anderen, gleichzeitig aufgeschwemmten oder im Wasser aufgelösten Substanzen, von denen weiter unten die Rede sein wird, wieder abgelagert werden. Diese sehr allgemein verbreiteten Ablagerungen sind es, welche, im Gegensatz zum Kaolin, vorzugsweise den Namen Thon oder plastischer Thon erhalten haben.

Lager von Kaolin, welche benutzt werden, finden sich unter anderen zu Sedlitz bei Meifsen, bei Morl ohnweit Halle (aus einem Porphyr entstanden, welcher Feldspath und Quarz in einer Grundmasse liegend enthält, die ein inniges Gemenge von Quarz und Feldspath ist), zu Obernzell ohnweit Passau (nach Fuchs aus Porzellanspath entstanden), zu St. Yrieix ohnweit Limoges, bei St Austle in Cornwall, ferner in China und Japan Das berühmte Lager von Aue bei Schneeberg, welches früher den Kaolin für die Porzellanfabrik zu Meifsen lieferte, ist erschöpft.

Es sind sehr zahlreiche Analysen angestellt worden, um die Zusammensetzung des Kaolins und daraus die Art und Weise seiner Entstehung zu ermitteln. Berthier, Kühn, Fuchs, Forchhammer, Fournet und in neuester Zeit Brogniart und Malaguti haben sich mit dem Gegenstande beschäftigt. Die folgenden Analysen verschiedener Kaoline mögen vor weiteren Erörterungen hier einen Platz finden.

Von St. Yrieix bei Limoges.

Berthier.		Forchhammer.	
Kieselsäure	46,8	Kieselsäure	48,66
Thonerde	37,3	Thonerde	36,92
Magnesia	Spur	Magnesia und Mangan	0,52
Kali	2,5	Natron	0,58
Wasser	13,0	Wasser	13 13
	99,6		99,83

Von Aue bei Schneeberg.

Berthier.		Forchhammer.		Der thonige Theil allein.
Kieselsäure	43,6	Kieselsäure	44,29	46,53
Thonerde	37,7	Thonerde	37,57	39,47
Eisenoxyd	1,5	Kohlens. Kalk	0,30	0,32
Kali	—	Rückstand	5,12	—
Wasser	12,7	Wasser	13,02	13,68
	95,4		100,30	100,00

Von Sedlitz bei Meifsen.

Forchhammer.	
Kieselsäure	46,47
Thonerde	36,37
Eisenoxyd	1,22
Kohlens. Kalk	1,47
Wasser	13,61
	99,13

Von Passau.

	Forchhammer.	Der thonige Theil allein.
Kieselsäure	43,30	45,13
Thonerde	33,56	35,00
Eisenoxyd und Kohlens. Kalk	2,59	2,70
Rückstand	3,32	—
Wasser	16,46	17,15
	100,00	100,00

Von Morl bei Halle.

	Forchhammer.
Kieselsäure	46,80
Thonerde	36,83
Kohlensaurer Kalk	0,55
Eisenoxyd, Manganoxyd, Magnesia	3,11
Kali	0,27
Wasser	12,44
	100,00

Die Analysen des Kaolins können empirische Analysen oder aber rationelle sein. Bei den ersten wird der Kaolin als ein homogenes Ganzes betrachtet; bei den letzteren wird berücksichtigt, dass derselbe ein Gemenge darstellt. Es ist oben angeführt worden, dass die Kaoline Zersetzungsproducte von Feldspath oder ähnlichen Mineralien sind. Selten oder niemals ist aber die Zersetzung dieser Mineralien vollständig; es bleibt dem Zersetzungsproducte ein mehr oder weniger grofser Theil des unzersetzten Minerals beigemengt, und aufserdem sind Quarzkörner, Sand und nach Brogniart und Malaguti häufig gröfsere oder geringere Mengen von auflöslicher Kieselsäure beigemengt. So bestand nach Brogniart und Malaguti ein halb zersetzter Feldspath von Aue aus 15,5 thonigem Antheil und 85,5 unzersetztem Mineral, und der von Forchhammer analysirte Kaolin von Aue enthielt, wie sich aus den mitgetheilten Analysen ergiebt, 5 Proc. unzersetztes Mineral oder Sand. Nur die gröberen Gemengtheile können auf mechanischem Wege, das heifst durch Schlämmen, getrennt werden; eine vollständige Scheidung des thonigen Antheils von dem unzersetzten Antheile ist dadurch nicht zu erreichen, kann aber durch concentrirte Schwefelsäure bewerkstelligt wer-

den. Kocht man nämlich Kaolin mit concentrirter Schwefelsäure, so wird nur der thonige Antheil desselben zerlegt. Die Thonerde, etwa vorhandene Kalkerde, Magnesia u. s. w. dieses Antheils werden aufgelöst, die durch die Schwefelsäure abgeschiedene Kieselsäure bleibt dem unzersetzten Minerale (Feldspath, Quarz und Glimmer) beigemengt und kann von diesem durch Behandeln mit einer Auflösung von kohlensaurem Natron getrennt werden.

Forchhammer glaubt nach seiner Untersuchung annehmen zu können, dass der durch Schwefelsäure zersetzbare Antheil des Kaolins ein wasserhaltiges Thonerdesilicat von der Formel: $3Al_2O_3$, $4SiO_3 + 6HO$ sei, welches der Rechnung nach bestehen würde in 100 aus:

Kieselsäure . .	47,028
Thonerde . . .	39,233
Wasser	13,739
	100,000

Er glaubt, dass aus 3 At. Feldspath ein Kalisilicat von der Formel: $3KaO, 8SiO_3$, welches in Wasser löslich ist und welches er künstlich darstellte, ausgewaschen wird, wo dann $3Al_2O_3$, $4SiO_3$ zurückbleibt.

3 At. Feldspath . . .	$3KaO, 3SiO_3 + 3Al_2O_3, 9SiO_3$
ab	$3KaO, 8SiO_3$
bleibt	$3Al_2O_3, 4SiO_3$.

Nur für den Kaolin von Passau, welcher nach Fuchs nicht aus Feldspath, sondern aus Porzellanspath entstanden ist, hat Forchhammer eine andere Formel gegeben, nämlich $2Al_2O_3$, $3SiO_3 + 6H_2O$, welche in 100 fordert: Kieselsäure 46,92, Thonerde 34,81, Wasser 18,27.

Brogniart und Malaguti*) sind im Allgemeinen zu denselben Resultaten gekommen, wie Forchhammer. Sie berechneten unmittelbar aus den Analysen des thonigen Antheils verschiedener Kaoline dieselbe Formel, welche dieser Chemiker gegeben, nämlich $3Al_2O_3$, $4SiO_3 + 6HO$, andere Kaolinthone ergaben etwas weniger Kieselsäure, und aus anderen endlich liefs sich die Formel Al_2O_3, $SiO_3 + 2HO$ ableiten. Sie glauben daher annehmen zu können, dass das 1 Aeq. Kieselsäure in der ersten Formel nur mechanisch eingemengt sei, dass daher dem thonigen Antheile des Kaolins die Formel: $3Al_2O_3$, $3SiO_3 + 6HO$, das ist Al_2O_3,

*) *Comptes rendus* 1841, *2me semestre*, 737.

$SiO_3 + 2HO$ gegeben werden müsse. Wenn nämlich Kaoline eine Minute oder höchstens anderthalb Minuten mit einer Auflösung von Aetzkali von 1,075 specif. Gew. gekocht werden, so geben manche derselben eine gewisse Menge Kieselsäure ohne eine Spur von Thonerde ab, und wenn man diese Kieselsäure von der Zusammensetzung des thonigen Antheils des Kaolins abzieht, so ergiebt sich derselbe genau oder nahe nach der angeführten Formel: Al_2O_3, $SiO_3 + 2HO$ zusammengesetzt. Die Umwandlung des Feldspaths in Kaolin wird durch die erwähnten Chemiker auf folgende Weise erklärt. Der Feldspath enthält in 3 Atomen: $3Al_2O_3$, $3KaO$, $12SiO_3$; was auch der Grund seiner Zersetzung sein mag, er verwandelt sich zuerst in $3Al_2O_3$, $3SiO_3$ (Kaolinthon) und in $3KaO$, $9SiO_3$; aber das nach directen Erfahrungen in Wasser unlösliche Kalisilicat: $3KaO$, $9SiO_5$ zerfällt durch dieselbe zersetzende Kraft in SiO_3 und $3KaO$, $8SiO_3$, welche letztere Verbindung, die nach Forchhammer's Versuchen löslich ist, vom Wasser fortgeführt wird, während SiO_3 dem reinen Thone, $3Al_2O_3$, $3SiO_3$, beigemengt bleibt. Diese auflösliche Kieselsäure kann wegen der auflösenden Wirkung, welche das Wasser auf dieselbe ausübt, in dem Thone der Kaoline nicht immer in bestimmten Verhältnissen anwesend sein, das heifst, der Thon kann nicht genau $3Al_2O_3$, $3SiO_3 + SiO_3$ enthalten, ja sie kann bisweilen ganz fehlen (normale Kaoline, Kaolin von Oporto nach Br. und M.); immer aber werden diese, auf den ersten Blick so verschieden erscheinenden Verbindungen oder vielmehr Gemenge durch die Behandlung mit Kalilauge auf eine gleiche Zusammensetzung gebracht. Die folgenden Schlüsse können aus der Untersuchung von Brogniart und Malaguti gezogen werden:

Die normalen Kaoline sind im rohen Zustande, nur durch Schlämmen von den gröberen fremdartigen Körpern getrennt ein Gemenge aus Kaolinthon und einem in Säuren und Alkalien unlöslichen Rückstande, welcher Silicate verschiedener Basen enthält, im Allgemeinen unzersetztes Mineral ist, aus welchem der Kaolinthon entstand.

Der Kaolinthon lässt sich von diesem Rückstande durch die auf einander folgende Behandlung mit concentrirter Schwefelsäure und Aetzkali trennen.

Der Kaolinthon ist eine Verbindung von Kieselsäure, Thonerde und Wasser in bestimmten Verhältnissen, welche fast immer dieselben sind, und welche man durch die Formel Al_2O_3, $SiO_3 +$

2 HO bezeichnen kann. Sie verlangt in 100: Kieselsäure 39,96, Thonerde 44,46, Wasser 15,58.

In vielen dieser Kaolinthone findet sich aber noch Kieselsäure außer Verbindung, die auf eben angegebene Weise durch Behandlung der Kaoline mit Aetzkalilauge aufgelöst werden kann, wo dann das Hydrat des Thonerdesilicats, welches den wahren Kaolinthon darstellt, zurückbleibt. Dies Hydrat giebt die erwähnte einfache und allgemeine Formel: Al_2O_3, $SiO_3 + 2\ HO$.

Man kann annehmen, dass der Feldspath allmälig in Kaolinthon: 3 KaO, 3 SiO_3, und unlösliches Kalisilicat: 3 KaO, 9 SiO_3, umgewandelt wird, und dass das letztere alsdann in das auflösliche Silicat: 3 KaO, 8 SiO_3 und in SiO_3 zerlegt wird, ebenso wie im Kreise der Volta'schen Batterie complicirte Verbindungen erst in weniger zusammengesetzte, und diese dann in noch einfachere zerlegt werden.

Das wechselnde Verhältniss, in welchem sich dieser Ueberschuss an Kieselsäure in den verschiedenen Kaolinthonen findet, ist einer später erfolgenden Einwirkung von Wasser zuzuschreiben, durch welche mehr oder weniger von dieser unverbundenen und auflöslichen Kieselsäure entfernt werden kann. (*Comptes rendus* a. a. O. S. 744.)

Der Kaolin ist das Material zur Darstellung des Porzellans.

Der im jüngeren Gebirge und besonders im aufgeschwemmten Lande vorkommende Thon ist weit mehr verbreitet als der Kaolin. Es ist dies, wie schon oben erwähnt, Thon, welcher vom Orte seiner Bildung durch Fluthen weggeschwemmt wurde, und welcher sich, häufig gemengt mit anderen im Wasser suspendirten oder aufgelösten Substanzen, bei Ruhe des Wassers abgesetzt hat. Je nach der Beschaffenheit und der Menge der der kieselsauren Thonerde beigemengten fremden Substanzen, wodurch er zu der einen oder andern Anwendung unfähig oder fähig wird, hat dieser Thon besondere Namen erhalten. Der sehr reine Thon dieser Art, welcher neben kieselsaurer Thonerde nur sehr unbedeutende Mengen von kohlensaurem Kalk und Eisenoxyd enthält, kann zur Darstellung von Fayence (Steingut), von Pfeifen, von Porzellankapseln benutzt, ja selbst zu Porzellan verarbeitet werden. Er führt die Namen Pfeifenthon, Fayencethon, Kapselthon, Porzellanthon, und findet sich unter anderen zu Bennstädt und zu Salzminde bei Halle, in der Nähe von Cöln (Cölnische Pfeifenerde), zu Vallendar im Regierungsbezirk Coblenz, zu Hubertusberg im Königreiche Sachsen, zu Groſs-Al-

merode in Kurhessen, in Devonshire in England, zu Maubeuge, Montereau forges les Eaux in Frankreich u. s. w. Enthält der Thon gröfsere Mengen von Eisenoxyd oder Eisenoxydul, so erscheint derselbe davon bläulich oder gelblich gefärbt, und er führt dann die Namen Töpferthon, Ziegelthon; ist derselbe reich an Sand und Eisenoxydhydrat, so wird er Lehm genannt. Gewöhnlich kommen in diesem Thone zu beachtende Mengen von kohlensaurem Kalk vor.

Ist kohlensaurer Kalk die Substanz, welche man in überwiegender Menge dem Thone beigemischt findet, so führt dies Gemisch den Namen Mergel, und zwar Thonmergel oder Kalkmergel, je nachdem die Menge des kohlensauren Kalkes geringer oder beträchtlicher ist, und bei noch gröfserem Gehalte an kohlensaurem Kalk entsteht endlich der thonige Kalkstein. So finden sich also von reinem Pfeifenthone an bis zum reinen Kalksteine Gemische von Thon und kohlensaurem Kalk in den manchfachsten Verhältnissen, welche, je nachdem der erstere oder letztere überwiegt, die Namen Thonmergel, Kalkmergel, Cementkalkstein, thoniger Kalkstein erhalten haben. Der Gehalt an kohlensaurem Kalk im Thon wird leicht an dem Aufbrausen erkannt, welches darauf gegossene Salzsäure hervorbringt.

Die verschiedenen Thone, den Kaolin einbegriffen, werden, wie schon erwähnt, vorzüglich benutzt zur Darstellung der irdenen Geschirre, dies Wort im weitesten Sinne genommen, und zur Bereitung der Ziegel. Die Eigenschaften derselben, welche hier in Betracht kommen, sind die folgenden:

Alle Thonarten bilden mit einer gewissen Quantität Wasser einen mehr oder weniger zähen Teig, eine mehr oder weniger bildsame (plastische) Masse. Diejenigen Thone, welche hierbei eine sehr plastische Masse geben, werden fette genannt, die, welche eine weniger plastische (eine kurze) Masse geben, heifsen magere. Im Allgemeinen sind die Thone um so fetter, je mehr kieselsaure Thonerde in denselben vorkommt, und je reicher diese an Thonerde ist. Der Kaolin giebt, da er theils unzersetztes Mineral, theils freie Kieselsäure enthält, eine nur schwierig bildsame Masse; eine eben solche liefern die Thone, denen viel Sand beigemengt ist, und man kann einen fetten Thon durch Zusatz von Sand mager machen.

Alle Thonarten vermindern beim Trocknen und beim Brennen ihr Volumen; sie schwinden. Sehr fette Thone trocknen

nur schwierig, schwinden sehr stark, verziehen sich und reifsen dabei sehr leicht, während magere Thone schnell trocknen, weniger schwinden, sich nicht verziehen und nicht leicht reifsen.

Diejenigen Thone, welche kein Eisenoxyd und keinen kohlensauren Kalk enthalten, schmelzen selbst im heftigsten Feuer (beim heftigsten Brennen) nicht, sie sintern nur zusammen in Folge des Gehalts an Kali (Feldspath), und bleiben dabei vollkommen weifs. Von dieser Beschaffenheit müssen die zur Porzellanfabrikation tauglichen Thone sein (Kaoline).

Giebt man einem für sich unschmelzbaren Thone einen Zuwachs von Alkali oder von alkalischer Erde, z. B. Kalk oder kohlensauren Kalk, oder von schmelzbaren Mineralien, z. B. von Feldspath, oder aber von Gyps und von Eisenoxyd, so entstehen beim Brennen schmelzbare Kieselsäure-Doppelsalze, und man erhält je nach der Menge dieser Zusätze und der Temperatur beim Brennen entweder ein vollkommen geschmolzenes Glas, oder eine halbgeschmolzene, beim Erkalten in dünnen Lagen durchscheinende Masse, oder endlich aber eine nur stark gesinterte, beim Erkalten undurchsichtige Masse. Diese Zusätze werden Flussmittel genannt. Es ist hierbei zu bemerken, dass man durch eine geringere Menge von Flussmittel und Anwendung einer höheren Temperatur denselben Zweck erreicht, welcher durch eine gröfsere Menge von Flussmittel bei einer niederen Temperatur erreicht wird.

Ist einem Thone Eisenoxyd in geringer Menge beigemengt, so ist derselbe weifs und bleibt auch in mäfsig starker Glühhitze, wo nur ein schwaches Zusammensintern stattfindet, ungefärbt; in starker Hitze aber wirkt das vorhandene Eisen als Flussmittel und färbt dann den Thon. Diese Beschaffenheit zeigen die zur Fabrikation der Fayence und der irdenen Pfeifen benutzten Thone. Sind Eisenoxyde in gröfserer Menge im Thone vorhanden, so ist derselbe schon roh, das heifst ungebrannt, gefärbt, und zwar bläulich, wenn Eisenoxydul, gelb, wenn Eisenoxydhydrat vorhanden ist. Nach dem schwachen Brennen sind die stark eisenhaltigen Thone gewöhnlich roth gefärbt, von Eisenoxyd, und in starker Hitze sind dieselben schmelzbar wegen dieses Gehalts an Eisenoxyd und wegen des Gehalts an kohlensaurem Kalk, welcher darin fast immer angetroffen wird. Thone von dieser Beschaffenheit sind die verbreitetsten; der Töpferthon, Ziegelthon und Lehm gehören hierher.

Die verschiedenen gebrannten Thonwaaren lassen sich in zwei

Klassen theilen, nemlich in halbgeschmolzene und in gesinterte, oder, was dasselbe ist, in nicht poröse und in poröse. In jeder dieser Klasse hat man nach der Beschaffenheit der angewandten Materialien weifse und gefärbte Waare. Zu der ersten Klasse gehören: das Porzellan, das Wedgewoodgeschirr, das Steinzeug; zu der zweiten Klasse: die Fayence (das sogenannte englische Steingut), die irdenen Pfeifen, die gewöhnlichen Töpferwaaren, die Schmelztiegel und die Ziegel.

Die Thonwaaren der ersten Klasse werden aus einem Alkali enthaltenden Thone (Kaolin), oder aus einem mit Flussmitteln (Feldspath, Kalk, Baryt, Eisenoxyd) gemengten Thone bei einer Temperatur gebrannt, bei welcher die Masse weich wird, also eine anfangende Schmelzung erleidet, was der muschlige Bruch derselben, ihr Klang und der Glanz auf dem Bruche darthut. Die ausgezeichnetsten Arten derselben, die Porzellane, besitzen die schätzbare Eigenschaft des Glases, den gewöhnlichen Auflösungsmitteln zu widerstehen, ertragen aber weit besser den Wechsel der Temperatur, als das Glas, und sind weit härter als dies, nämlich so hart, dass sie am Stahle Funken geben. Obgleich man sie gewöhnlich mit einer Glasur, das heifst mit einem glasigen Ueberzuge, versieht, um sie glätter, nicht so leicht Schmutz annehmend, zu machen, so sind sie doch schon ohne die Glasur vollkommen dicht für Flüssigkeiten. Bruchflächen derselben saugen deshalb kein Wasser ein, adhäriren nicht an der Zunge.

Die Thonwaaren der zweiten Klasse werden aus einem reinen plastischen Thone ohne Zusatz von Flussmitteln bereitet, oder aus einem unreinen, Flussmittel (kohlensauren Kalk, Eisenoxyd) enthaltenden Thone bei einer Temperatur gebrannt, bei welcher kein Erweichen, sondern nur Zusammensinterung stattfindet. Ihre Theilchen zeigen deshalb keinen sehr starken Zusammenhang, sie sind leicht zerbrechlich, auf dem Bruche erdig matt, saugen begierig Wasser ein, hängen stark an der Zunge und lassen Flüssigkeiten hindurchsickern, wenn man sie nicht mit einer Glasur überzieht. Die bekannten weifsen Thonpfeifen zeigen die Beschaffenheit dieser Thonwaaren in unglasirtem Zustande sehr deutlich.

Porzellan. Das Porzellan ist die ausgezeichnetste Art der Thonwaaren. Es hat fast alle schätzenswerthen Eigenschaften des Glases, ohne dessen Nachtheile zu haben, vorausgesetzt, dass es gut bereitet wurde. Den Chinesen und Japanern war das Por-

zellan weit früher, als den Europäern bekannt, und noch jetzt bewundert man die Dünne, Leichtigkeit und Feuerfestigkeit ihres Porzellans. In Europa erfand 1703 der bekannte Böttger bei seinen Versuchen, Gold zu machen, auf der Festung Königstein im Königreiche Sachsen eine rothbraune porzellanartige Masse, ein Steinzeug; einige Jahre später das weifse Porzellan, worauf im Jahre 1710 die erste Porzellanfabrik zu Meifsen angelegt wurde. Die Fabrik zu Wien entstand 1721, die zu Fürstenberg 1744, die zu Berlin 1760. In der neuern Zeit hat sich die Zahl der Fabriken sehr vermehrt; so besitzt Böhmen Fabriken, welche vortreffliches Porzellan liefern; Thüringen und Althaldensleben bringen beträchtliche Mengen desselben in den Handel, und die Fabrik zu Moabit bei Berlin ist ebenso ausgedehnt, als die königliche Fabrik zu Berlin. Mehre dieser Fabriken beschäftigen sich auch speciell mit der Darstellung der von den Chemikern angewandten Porzellangeräthschaften, so die Fabriken zu Berlin, Meifsen, Fürstenberg u. s. w. In Frankreich überragt die Fabrik zu Sevres, an welcher Brogniart, Malaguti und Laurent wirken, alle übrigen Fabriken. England hat ein leichtes, sehr durchscheinendes, mit viel Flussmittel (Knochenasche, Magnesia?) bereitetes, daher glasartiges, wenig haltbares Porzellan (Frittenporzellan?), von welchem Theegeschirre auch häufig im nördlichen Deutschland gefunden werden.

Man unterscheidet wohl von dem harten oder ächten Porzellan das weiche oder Frittenporzellan, zu dessen Bereitung dem Thone eine Glasfritte als Flussmittel zugesetzt wird. England ist vielleicht das einzige Land, wo man solches Porzellan noch bereitet.

Es ist oben (Seite 363) angegeben worden, dass ein geringer Gehalt an Eisen im Thone die aus demselben durch Brennen dargestellten Geschirre nur dann nicht färbt, wenn die Temperatur bei dem Brennen nicht bis zum anfangenden Schmelzen, bis zum Weichwerden, gesteigert wird. Da nun das Porzellan eine vollkommen weifse Farbe besitzen muss und dasselbe beim Brennen bis zum Erweichen erhitzt wird, so ergiebt sich daraus, dass nur ein ganz eisenfreier oder doch fast ganz eisenfreier Thon zur Bereitung benutzt werden kann. Der Kaolinthon ist es, welcher, man kann sagen, die Basis des Porzellans bildet. Durch Schlämmen von dem unzersetzten Minerale (Feldspath, Quarz u. s. w.) mehr oder weniger vollständig getrennt, sintert er im heftigsten Feuer nur äufserst wenig zusammen, er muss deshalb einen Zu-

satz von Flussmittel erhalten. Hierzu wendet man in den meisten deutschen Fabriken den Feldspath an, welcher aus Schlesien und Schweden in grofser Reinheit bezogen wird; indess können statt desselben oder neben demselben auch Kreide, kalkhaltiger Sand, Gyps, Knochenasche (gebrannte Knochen) Anwendung finden. Um ein Verziehen der Gefäfse durch zu starkes Schwinden zu verhindern, ist bisweilen noch ein Zusatz von Kieselsäure in Gestalt von Sand oder Quarz erforderlich.

Das quantitative Verhältniss der Materialien zur Porzellanfabrikation muss natürlich nach der Beschaffenheit derselben, namentlich nach der Zusammensetzung des Kaolins, abgeändert werden, und man macht in den meisten Fabriken ein Geheimniss daraus. Genau bekannt ist die Zusammensetzung der Masse des Porzellans von Sevres, sie enthält in 100: Kieselsäure 58, Thonerde 34,5, Kalk 4,5, Kali 3, und man wendet zur Bereitung desselben Kaolinthon und quarzhaltiges Feldspathgestein *(Kaolin cailloteux)* von Limoges, Quarzsand von Clermont und Kreide von Bougival an *(Comptes rendus* 1841, *2me semestre* 749). Das Verhältniss dieser Materialien wird nach der wechselnden Beschaffenheit derselben abgeändert. Im Jahre 1839 nahm man 73 geschlämmten Kaolinthon, 24 Feldspathsand (Rückstand vom Schlämmen des Kaolins), 6,6 Kreide; im Jahre 1843: 48 Kaolinthon, 48 Feldspathsand, 7,1 Kreide (Knapp, Lehrbuch der chemischen Technologie). Die Masse der Pariser Fabriken besteht nach Dumas aus 80 Theilen quarzhaltigem Kaolin und 20 Feldspath. Die Masse der Berliner Fabrik enthält auf 76 wasserfreier Porzellanerde von Morl 24 Feldspath von Hirschberg in Sachsen. In der Porzellanmasse von Ellnbogen (Böhmen) fand Forchhammer: Kieselsäure 70,6, Thonerde 25,2, Kali 2,8, Magnesia 1,8. Hie und da wendet man bei der Porzellanfabrikation auch wohl Magnesia enthaltende Mineralien, z. B. Talk, Speckstein, als Flussmittel an; sie geben ein leicht verglasendes, also sprödes, wenig haltbares Porzellan.

Die Glasur, welche man dem Porzellan giebt, muss ein schwer schmelzbares, blasenfreies Glas darstellen; man kann zu derselben der Porzellanmasse, gewöhnlich den Scherben des verglühten Porzellans, so viel eines Flussmittels, z. B. Feldspath, Kreide oder Gyps, und Quarz zusetzen, dass dieselbe zu einem Glase schmilzt. In Sevres benutzt man quarzigen Feldspath, welcher nach Berthier Kieselsäure 73,0, Thonerde 16,2, Kali 8,4 enthält.

Das Technische der Fabrikation des Porzellans kann hier nur kurz erwähnt werden. Der Kaolinthon wird mit Wasser angerührt, und der Thon von den gröbern Theilen durch Abschlämmen getrennt. Der Feldspath wird in Stampfwerken zerstofsen oder durch eiserne Walzen zerquetscht, dann zwischen Steinen mit Wasser gemahlen. Die Steine sind Granit; der untere Stein, der Bodenstein, liegt fest in einem hölzernen, aus starken Stäben bestehenden, flachen Fasse von ohngefähr 2 Fufs Durchmesser; der obere Stein, welcher an zwei gegenüber liegenden Seiten halbmondförmig ausgeschnitten ist, ist beweglich, sitzt nämlich an einer eisernen Achse, die oben mit einem Triebstocke versehen ist, in welchen die Zähne eines grofsen Kammrades eingreifen, das auf diese Weise mehre solcher Mühlen gleichzeitig in Bewegung bringt. Der Quarz oder die andern harten Materialien, namentlich auch die zur Glasur angewandten, werden ebenfalls auf dieser Mühle gemahlen und dann geschlämmt, der Quarz, nachdem er vorher, um ihn mürbe zu machen, einige Mal im heftigsten Feuer des Porzellanofens geglüht worden ist.

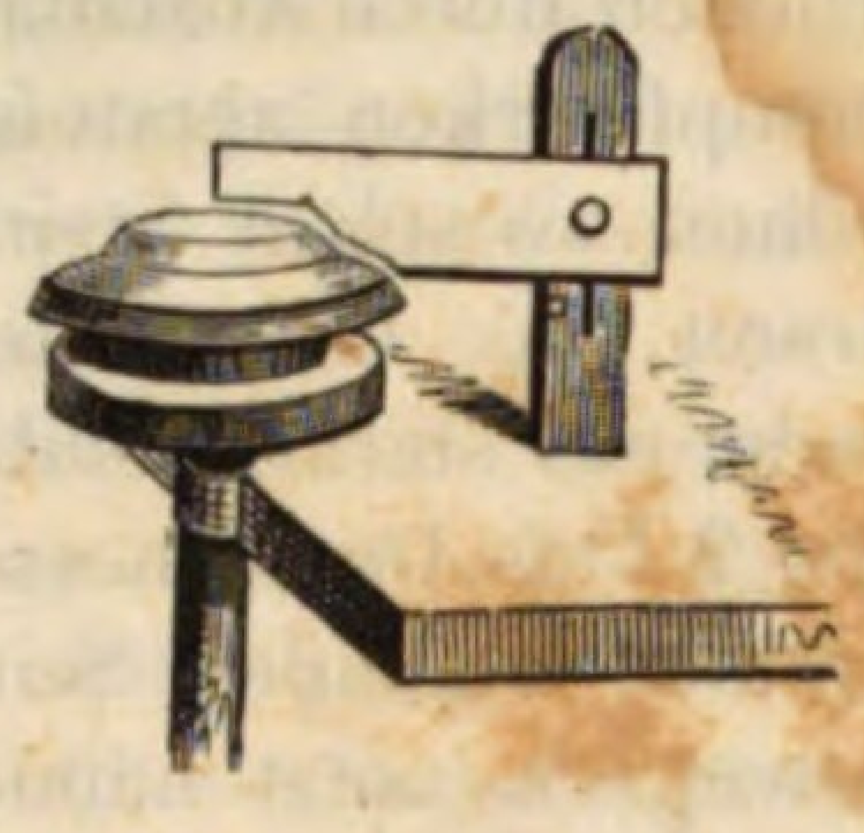
Die noch im Wasser suspendirten geschlämmten Ingredienzien werden nach Kübeln zusammengemessen, innig gemischt und durch Stehenlassen und Abzapfen von dem gröfsten Theile des Wassers befreit. Der am Boden der Absetzbottiche befindlichen Masse, welche die Consistenz eines dicken Rahms oder eines dünnen Breis hat, entzieht man durch Trocknen oder Pressen noch so viel Wasser, dass sie plastisch wird. Man giebt sie zum Trocknen entweder in flache Kapseln aus gebranntem Gyps, welche das Wasser einsaugen, oder man bringt sie in einen sehr langen, etwa 4 Fufs breiten und 8 — 12 Zoll tiefen gemauerten Kasten, dessen Boden aus porösen Platten besteht, die durch ein mäfsiges Feuer, das sich an dem einen Ende des Kastens befindet, erhitzt werden. Die Verdampfung des Wassers erfolgt hier sowohl an der Oberfläche der Masse, als auch an der untern Fläche derselben durch die porösen Platten hindurch.

Sobald die Masse die erforderliche Consistenz angenommen hat, wird sie zur Aufbewahrung in mit Bleiplatten ausgelegte Räume gebracht und vor der Verarbeitung auf das Sorgfältigste durch Trocknen und Schlagen gemischt und durchgearbeitet, um sie möglichst dicht und luftfrei zu machen.

Das Formen der runden Geschirre von einfacher Gestalt geschieht auf der gewöhnlichen Töpferscheibe theils ganz aus freier Hand, theils, indem man Lappen, aus der Masse ge-

schnitten, über Futter von Gyps drückt, welche die Gestalt der innern Seite der Geschirre haben, und die äufsere Form dann durch Schablonen von Messing (Fig. 14.) ertheilt, welche neben der Drehscheibe befestigt sind und die sich nur bis zu einem bestimmten Punkte herabdrücken lassen, wodurch bewirkt wird, dass die Geschirre alle eine gleiche Dicke bekommen. Die auf der Drehscheibe aus dem Rohen geformten Geschirre werden, nachdem sie so weit abgetrocknet sind, dass die Masse nicht mehr plastisch, sondern bröcklich ist, entweder auf derselben Drehscheibe, oder auf einer Drehbank, welche der des Drechslers ähnlich ist, mit manchfach geformten eisernen Instrumenten abgedreht und geglättet. Ovale Geschirre und gröfsere Geschirre überhaupt werden in Gypsformen gebildet, indem man in diese Schwarten der Masse mittelst eines Schwammes sorgfältig andrückt und nach dem Abtrocknen die Geschirre sorgfältig nacharbeitet. Henkel an Tassen, Kaffeekannen, der untere Theil der Pfeifenköpfe und ähnliche Theile werden in Gypsformen abgedrückt und dann mittelst Schlicker, das ist Masse, die mit Wasser angerührt worden, angesetzt, und die Verbindungsstellen, die Nähte, sorgfältig verputzt. Gröfsere Sachen werden auf ähnliche Weise ebenfalls aus Theilen zusammengesetzt und diese einzeln in Gypsformen gebildet.

Fig. 14.



Die geformten Geschirre werden nun langsam vollständig ausgetrocknet, indem man sie um den obern Theil des Porzellanofens, nach Beendigung eines Brandes auch wohl in denselben stellt; hierauf werden dieselben im Porzellanofen, dessen Einrichtung weiter unten beschrieben wird, bei starker Rothglühhitze gebrannt, so dass sie schwach klingend, ziemlich fest und zur Annahme der Glasur geeignet werden. Dies erste Brennen des unglasirten Porzellans wird das Rohbrennen oder das Verglühen genannt und entweder im untern Raume des Porzellanofens, oder aber im zweiten Stocke desselben ausgeführt. Die Geschirre befinden sich dabei, um nicht unmittelbar von der Flamme getroffen zu werden, in cylindrischen, mehr oder weniger hohen Behältern, den Kapseln, aus einer feuerfesten Thonmasse, welche man durch Zusatz von sehr grobem Pulver zerbrochener ausgedienter Kapseln sehr porös und wenig schwindend gemacht

hat. Da bei diesem Brennen ein Weichwerden nicht stattfindet, so können die kleinen Geschirre in den Kapseln über einander gelegt werden. Die Kapseln selbst werden in dem Ofen zu Säulen aufgestellt, so dass der Boden der obern Kapsel der untern zum Deckel dient.

Die rohgebrannte Waare, welche im Aeufseren ganz den gewöhnlichen weifsen Thonpfeifen gleicht, nämlich sehr porös ist und begierig Wasser einsaugt, ohne doch in Wasser zu zerfallen, wird nun glasirt. Die Zusammensetzung der Glasur ist oben besprochen worden. Die Ingredienzien zu derselben werden in höchst fein geschlämmtem Zustande mit Wasser angerührt, so dass eine rahmdicke Flüssigkeit entsteht. Durch diese zieht der Glasirer die gebrannten Geschirre mit mäfsiger Geschwindigkeit. Es adhärirt an denselben eine Schicht der flüssigen Glasurmasse, und einige Augenblicke nach dem Herausziehen erscheinen sie wieder trocken, indem das Wasser von der porösen Masse aufgesogen wird und die Glasur als ein pulveriger Ueberzug an der Oberfläche zurückbleibt.

Die Stellen, an denen der Glasirer das Geschirr mit den Händen anfasste, werden mittelst eines Pinsels mit Glasurflüssigkeit bestrichen, und an den Stellen, auf welche das Geschirr beim nun folgenden Brennen, dem Gahrbrennen oder Glattbrennen, zu stehen kommt, also bei Tellern und Tassen am untern Rande, bei Pfeifenköpfen am obern Rande, wird die Glasur mit Messern wieder abschabt und mit wollenen Tüchern abgerieben, weil es sonst auf der Unterlage festschmelzen würde. Das Gahrbrennen oder Glattbrennen geschieht in der untern Etage des Porzellanofens bei der heftigsten Weifsglühhitze in den früher erwähnten Kapseln (Fig. 15). Von den kleineren Geschirren, z. B. von Obertassen, Pfeifenköpfen, werden mehrere gemeinschaftlich in eine Kapsel gestellt, jedoch so, dass sie sich nicht berühren; von den gröfseren Geschirren, z. B. von Tellern, bekommt jedes eine besondere, seiner Gröfse entsprechende Kapsel. Da bei dem Glattbrennen die Geschirre so weich werden, dass man sie zusammendrücken kann und zugleich ihr Volumen beträchtlich vermindern, beträchtlich schwinden, so müssen sie auf dem Boden der Kapseln leicht beweglich aufruhen, man muss denselben mit feinem Sande bestreuen, damit sie nicht in Folge des Anhängens an demselben zerreifsen,

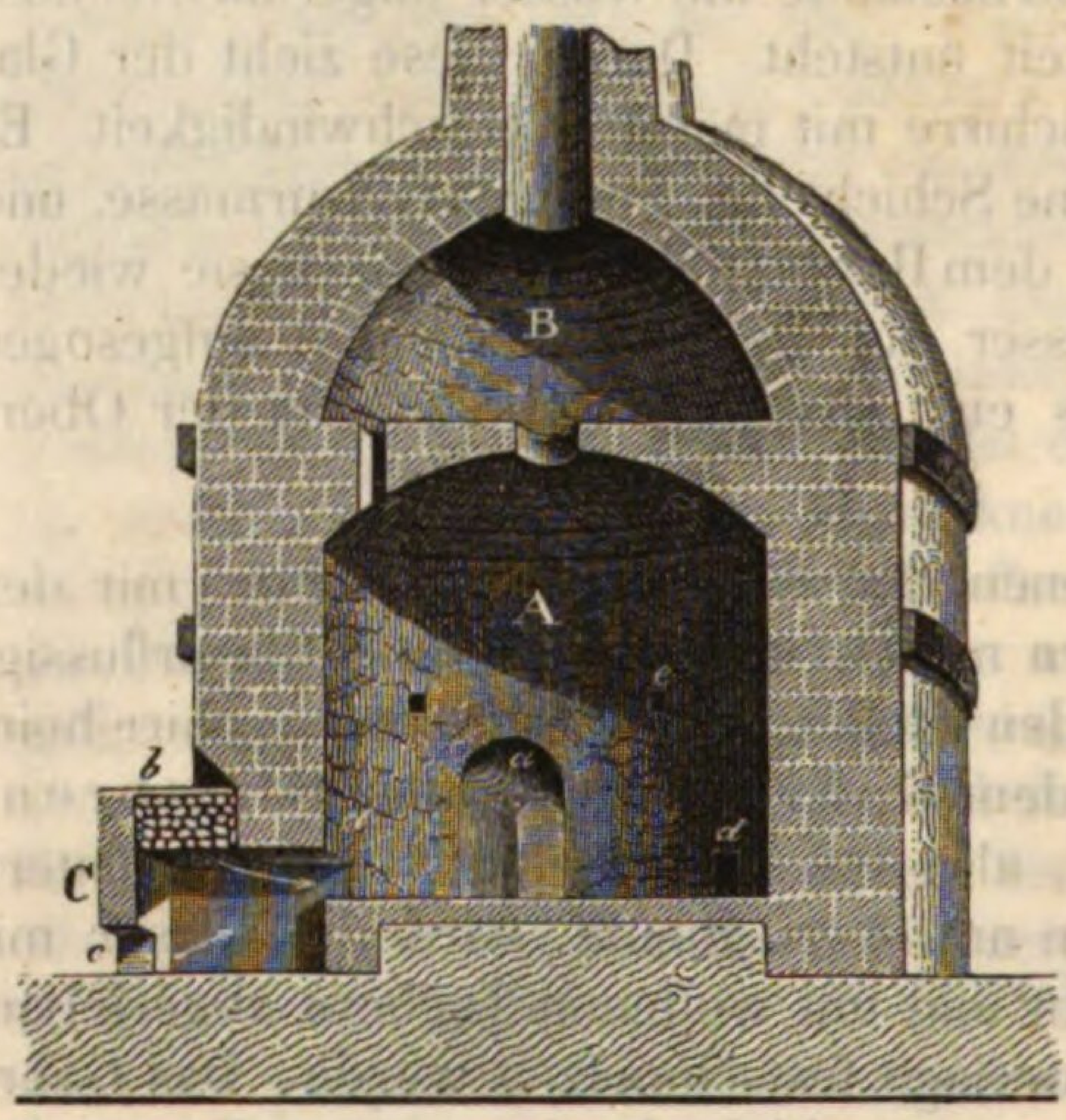
Fig. 15.



oder man muss sie, so z. B. die Pfeifenköpfe, auf Untersätze von Thonmasse stellen, welche sich gleichzeitig zusammenziehen.

Der in der folgenden Fig. 16 abgebildete Porzellanofen ist cylindrisch, aus starkem Mauerwerk, im Innern von feuerfesten Steinen (Charmottsteinen) erbaut und hat zwei Etagen. Die untere Etage, deren Sohle etwas über dem Fufsboden des Gebäudes liegt, zu welcher daher eine Stufe oder zwei Stufen führen, dient dann bald zum Verglühen, bald zum Glattbrennen, und ist ohngefähr 6 — 8 Fufs weit und 7 bis 9 Fufs hoch; die obere, welche die Krönung genannt wird, ist niedriger, und man benutzt sie zum Brennen von Kapseln, feuerfesten Steinen u. s. w. Der Zugang zu derselben ist im zweiten Stock des Hauses, wo sich gewöhnlich das Zimmer zum Formen der Geschirre befindet, welches durch die Wärme des Ofens genügend geheizt wird. Häufig besteht aber der Porzellanofen aus drei Etagen. In der untern dann nur etwa 5 Fufs hohen Etage wird das Glattbrennen vorgenommen, in der zweiten, welche der untern ganz ähnlich ist, gleichzeitig das Verglühen.

Fig. 16.



Nachdem die Kapseln im Ofen über einander zu Säulen aufgeschichtet, und diese durch Thonstücke und Thonmassen hier und da mit einander verbunden worden sind, wird die Einsatzthür *a* mit mehreren Lagen feuerfester Steine zugemauert und nun zum Feuern geschritten. Im Umfange des Ofens befinden sich 3 — 5 Feuerkästen *C*, welche durch die Oeffnungen *d* mit dem Ofen in Verbindung stehen. Anfangs ist die obere gröfsere Oeffnung derselben *b* mit einem eisernen Schieber geschlossen; das Brennmaterial wird durch die untere Oeffnung *c* eingebracht, und die Flamme desselben gelangt, wie es die Richtung des Pfeiles angiebt, in den Ofen. Dies erste schwache Feuer wird das Lavirfeuer

oder Flattirfeuer genannt. Nach 10 — 12 Stunden, wenn der Inhalt des Ofens rothglüht, wird das Scharffeuer oder Glattbrennfeuer gegeben. Man setzt die unteren Heizöffnungen *c* mit Steinen zu, entfernt die eisernen Schieber von der obern Oeffnung *b* und legt nun auf die unten in derselben befindlichen Vorsprünge von Stein, Holzstücke von ganz gleicher und passender Länge, welche, da sie von unten ab fast augenblicklich verbrennen, fast fortwährend erneuert werden müssen. Die Flamme tritt, anfangs von oben nach unten zu ziehend, wie es der Pfeil anzeigt, in den Ofen, nnd der Zug ist dabei so stark, dass man die Hand auf das aufgebrachte Holz legen kann, ohne Hitze zu empfinden, und dass alle Asche fortgerissen wird. Um die Temperatur im Ofen aus dem Grade des Glühens beurtheilen zu können, befinden sich im Umkreise des Ofens, zwischen den Feuerungen und in der Einsatzthür, Oeffnungen *e e*, welche durch einen, leicht herauszunehmenden, langen Stein verschlossen sind, und durch welche man, nach Entfernung des Steins, den, je nach der Temperatur, mehr oder weniger roth- oder weifsglühenden Inhalt des Ofens sehen und untersuchen kann.

In der Kapselsäule, welche vor jeder dieser Oeffnungen steht, befindet sich dazu, gerade vor jeder Oeffnung selbst, eine an der Seite offene Kapsel, die Probekapsel, welche kleine Gegenstände, namentlich Pfeifenköpfe enthält, und aus welcher man von Zeit zu Zeit, mittelst langer Zangen, einen dieser Gegenstände herausholt, um die Beschaffenheit desselben zu untersuchen. Dies wird das Probeziehen genannt. Gegen das Ende des Brennens glüht der Ofen mit so blendendem Lichte, dass das Auge die einzelnen Gegenstände nicht mehr unterscheiden kann und den Glanz nicht zu ertragen im Stande ist; die Arbeiter müssen sich daher beim Probeziehen grüner oder blauer Brillen bedienen. Sobald durch das Probeziehen ermittelt ist, dass das Porzellan den gehörigen Grad des Erweichtseins erlitten hat, was an der Durchscheinheit desselben erkannt wird, und sobald die Glasur vollkommen geschmolzen ist, was die Glätte und der Glanz derselben anzeigen, wird mit dem Feuern aufgehört, und nach der Verschliefsung der Feuerlöcher der Ofen zum Erkalten in Ruhe gelassen. Die Dauer des Brandes beträgt ohngefähr 22 — 26 Stunden. Nach der erforderlichen Abkühlung wird die Einsatzthür aufgebrochen und der Ofen ausgenommen. Man trägt die Kapseln aus dem Ofen und entleert sie von ihrem Inhalte. Etwa zerbrochene Kapseln werden zur Darstellung neuer Kapseln benutzt, wenn sie nicht

durch die Asche des Holzes an der Oberfläche verglast sind. Ist dies der Fall, so sind sie dazu unbrauchbar. Die Waare, welche man durch Abkratzen oder Abschleifen von dem, an der Stelle wo sie auf der Unterlage ruhten, gewöhnlich anhängenden Sande befreit, und dann sortirt, ist nun, wenn sie nicht gemalt werden soll, zum Verkauf fertig.

Gutes Porzellan muss blendend weifs, in dünnen Schichten durchscheinend, jedoch auf dem Bruche nicht zu glasig sein, sich an unglasirten Stellen sanft, mager, weich, dem Speckstein ähnlich, anfühlen lassen und eine vollkommen glatte, glänzende blasenfreie Glasur besitzen. Die gehörige Weifse wird durch die Beschaffenheit der Materialien, durch Reinlichkeit beim Verarbeiten der Masse, namentlich durch möglichste Ausschliefsung eiserner Utensilien und durch Sorgfalt beim Brennen erzielt. Am besten lässt sich die Beschaffenheit der Masse an den sogenannten Lithophanien (durchscheinenden Bildern) erkennen; die Masse der Königl. Berliner Fabrik zeichnet sich in diesen z. B. durch Weifse und Reinheit vor der Masse der Königl. Meifsener Fabrik sehr aus. Den geringen gelben Schein, welchen die Geschirre, in Folge eines geringen Eisengehaltes der Materialien, annehmen, vernichtet man auf ähnliche Weise, wie man den gelben Schein der Wäsche vernichtet, man bläut nämlich die Glasur etwas, indem man ihr ein wenig Smalte oder Kobaltoxyd zusetzt. Die Zusammensetzung der Glasur muss der Zusammensetzung der Masse entsprechen; die Glasur muss nämlich bei derjenigen Temperatur zu einem vollkommnen Glase schmelzen, bei welcher die Masse den gehörigen Grad der Durchscheinheit annimmt. Wäre die Glasur zu leichtflüssig, so würde die Masse noch nicht gehörig erweicht sein, wenn jene schon vollkommen geschmolzen wäre, es würde ein nicht durchscheinendes Porzellan erhalten werden, was allerdings für manche Anwendungen sehr geeignet ist, namentlich sehr gut den Wechsel der Temperatur erträgt. Man erkennt, dass der gewünschte Grad von Durchscheinheit, man kann sagen von Verglasung, dem Porzellan auf zweifachem Wege ertheilt werden kann, nämlich entweder durch Zusatz von Flussmitteln zu der Masse, oder aber durch eine höhere Temperatur (Seite 363). Massen, welche viel Flussmittel (Alkalien, alkalische Erden) enthalten, verglasen bei einer niederen Temperatur eben so stark, als Massen, welche wenig Flussmittel enthalten, bei höherer Temperatur verglasen. Das Product ist aber in beiden Fällen sehr verschieden. Je reicher die Masse an Flussmitteln ist, bei je niederer Temperatur sie also

die erforderliche Verglasung erleidet, desto mehr nähert sich das Product dem durchscheinenden Glase, dem Beinglase oder Milchglase, und theilt dann mit diesem die Eigenschaft, beim Wechsel der Temperatur sehr leicht zu zerspringen. Auch muss natürlich bei einer solchen Masse die Glasur leichtflüssig, also reich an Alkalien sein, was dieselbe weich, den Auflösungsmitteln, namentlich den Alkalien und concentrirten Säuren, nicht hinlänglich widerstehend macht. Die auf den Continent kommenden englischen Tassen, einige Sorten des französischen Porzellans und das Porzellan einiger deutschen Fabriken gehören zu dieser Art von Porzellan. Das Porzellan, welches man hier und da unter Zusatz von gebrannten Knochen bereitet, nähert sich schon im Aeufseren sehr dem Milchglase oder Beinglase, bildet gleichsam den Uebergang zu diesem. Am dauerhaftesten, besonders für den Gebrauch der Chemiker, ist Porzellan, welches aus einer sehr feuerbeständigen Masse in sehr hoher Temperatur so gebrannt wurde, dass die Masse nicht eine zu starke Verglasung erlitt, welches also auf dem Bruche noch ziemlich mager sich zeigt*). Das zu Fürstenberg (Herzogthum Braunschweig) bereitete Porzellan ist sehr dauerhaft, nur wegen bedeutender Dicke der Geschirre etwas schwer.

Wenn man die Haltbarkeit des Porzellans mit der der Fayence (des sogenannten Steinguts) vergleicht, so muss man sich wundern, dass das erstere nicht längst die letztere aus allen Haushaltungen verdrängt hat, zumal da, bei der nicht vollkommen tadellosen Waare, der Unterschied im Preise (Teller etwa abgerechnet) nicht so sehr bedeutend ist. Gerade für den täglichen Gebrauch ist das so haltbare Porzellan der Fayence bei weitem vorzuziehen. Aber wie Wenige können Porzellan von Fayence unterscheiden!**). Vollkommen tadellose Waare trifft man bei Porzellan verhältnissmäfsig selten. In Folge des Erweichtwerdens beim Glattbrennen findet ein Verziehen der Form äufserst leicht Statt, und jedes Körnchen, welches auf das Geschirre von der Kapsel fällt, jedes

*) Von den Säuren greift die Phosphorsäure die Glasur und Masse des Porzellans vorzüglich stark an. Phosphorsäure in Porzellanschalen stark eingedampft, zerfrisst diese bis zu einer beträchtlichen Tiefe.

**) Vor einigen Jahren wurden im Herzogthume Braunschweig Tischgeschirre von Fayence eingeführt, denen die Fabrik die Form der Fürstenberger Porzellangeschirre gegeben hatte. Die Fayence fand reifsenden Absatz und war gleichwohl die schlechteste, die mir je vorgekommen. Schon nach äufserst kurzem Gebrauche war die Glasur zerrissen und die innere Masse von Saucen und färbenden Speisen gefärbt.

Theilchen organischer Substanz oder Eisenoxyd macht es zu Ausschuss. Namentlich mit dem ersten dieser Unfälle hat der Fayencefabrikant gar nicht zu kämpfen.

Noch verdient bemerkt zu werden, dass die Porzellanmasse bei der im Glattfeuer erfolgenden Verglasung, ohngeachtet des höchst beträchtlichen Schwindens, ihr specifisches Gewicht vermindert. Das Porzellan von Sèvres hat im rohgebrannten Zustande das specifische Gewicht 2,619, nach dem Gahrbrennen das specifische Gew. von 2,242 (Brogniart); das Porzellan der Berliner Königl. Fabrik in jenem Zustande das specif. Gew. 2,613, nach dem Gahrbrennen das specif. Gew. 2,452 (G. Rose, Pogg. Ann. 66. S. 97). Die Hauptursache dieser Verminderung des specifischen Gewichts ist der Feldspath, welcher im geschmolzenen Zustande ein geringeres specifisches Gewicht besitzt als im krystallisirten, wie es auch gewöhnlich bei anderen krystallisirten Körpern der Fall ist.

Sehr häufig wird das Porzellan gemalt und vergoldet oder versilbert. Zum Malen des Porzellans wendet man die auch bei der Glasmalerei benutzten färbenden Metalloxyde und Metallverbindungen an. Man hat hierbei das Malen unter der Glasur von dem Malen auf der Glasur zu unterscheiden.

Zum Malen unter der Glasur können nur drei Metalloxyde benutzt werden, nämlich das Chromoxyd, das Uranoxydul und das Kobaltoxyd; nur diese drei färbenden Oxyde sind nämlich so feuerbeständig, dass sie das Feuer des Glattbrennofens ohne Verflüchtigung auszuhalten im Stande sind. Das Chromoxyd, welches ein schönes Grün, und das Uranoxydul, welches Schwarz liefert, sind höchst feuerbeständig; das Kobaltoxyd, welches Blau giebt, ist weniger feuerbeständig, da die weifsen Stellen der damit gemallen Geschirre und weifse Geschirre, welche man neben damit gemalte stellt, eine bläuliche Färbung annehmen.

Das Chromoxyd, welches man auf die beim Chrom angegebene Weise darstellt, vermischt man mit $\frac{1}{4}$ gemahlenem Quarz; das Kobaltoxyd, wie es die Hüttenwerke in den Handel liefern, wird mit Feldspath oder Glasurmasse gemengt; das Uranoxydul wird als geglühte und höchst fein gemahlene Pechblende (Pecherz) angewandt. Die Metalloxyde werden auf das rohgebrannte Geschirre aufgetragen, diese dann glasirt, wodurch die Malerei bedeckt wird, und nun im Glattbrennofen wie gewöhnlich gebrannt. Da die Glasur ein farbloses Glas ist, so wird nach dem Brennen das farbige Oxyd oder die farbige Verbindung sichtbar. Das

Chromoxyd dient besonders zu Blätterguirlanden*); das Kobaltoxyd zu den gewöhnlichen blau bemalten Tassen; das Uranoxydul zu Schrift und zu dem vor einigen Jahren sehr beliebten Druck auf Porzellan.

Um Kupferstiche oder Stahlstiche auf Porzellan zu bringen, verfährt man folgendermafsen: Die auf gewöhnliche Weise geätzten und gravirten Platten werden, anstatt mit Druckerschwärze, mit Uranoxydul, das mit eingekochten Leinöl zu einer Farbe von gehöriger Consistenz angerührt ist, eingerieben. Dann druckt man den Kupferstich auf sehr dünnes Papier, welches man durch einen concentrirten Leinsaamenschleim gezogen, getrocknet und wieder, wie es zum Druck erforderlich, etwas angefeuchtet hat, zwischen den Druckwalzen ab. Hierauf breitet man den Kupferstich auf Wasser aus, so dass die Rückseite auf dem Wasser liegt, damit das Papier Feuchtigkeit anziehe, legt ihn dann vorsichtig und sorgfältig auf das rohgebrannte Porzellan und zwar so, dass die Farbe auf das Porzellan kommt, und drückt ihn mittelst eines feuchten Schwammes an. Das so bedruckte Porzellan wird nun endlich in Wasser gelegt, nach einiger Zeit mit einem Schwamme von dem aufgeweichten Papiere befreit, dann getrocknet, zur Zerstörung des Oeles nochmals im Ofen verglüht und hierauf glasirt und wie gewöhnlich glatt gebrannt, wonach der Kupferstich unter der Glasur wie unter einem Glase sich zeigt. Auf ganz gleiche Weise kann auch Fayence unter der Glasur und auf ähnliche Weise Porzellan und Fayence auf der Glasur bedruckt werden.

Auf der Glasur wird das Porzellan wie das Glas gemalt. Die färbenden Metalloxyde oder Metallverbindungen werden nämlich mit einem leichtflüssigen, gewöhnlich bleihaltigen Glase, dem Flusse, gemengt oder geschmolzen, dann wird das Gemisch oder die geschmolzene Masse auf einer matt geschliffenen Glasplatte mittelst eines gläsernen Läufers mit Terpentinöl oder Lavendelöl höchst fein gerieben und mit dem Pinsel aufgetragen. Weil reines Terpentinöl zu flüssig ist, wendet man bei dem Abreiben gewöhnlich einen Zusatz von dickem (verharztem) Terpentinöl (Dicköl) an, welches man durch Stehenlassen des Terpentinöls in offenen Schälchen, oder durch Destillation des rohen Terpentinöls ohne Wasser, als Rückstand erhält.

Die Farben werden in der Muffel, im Muffelofen, einge-

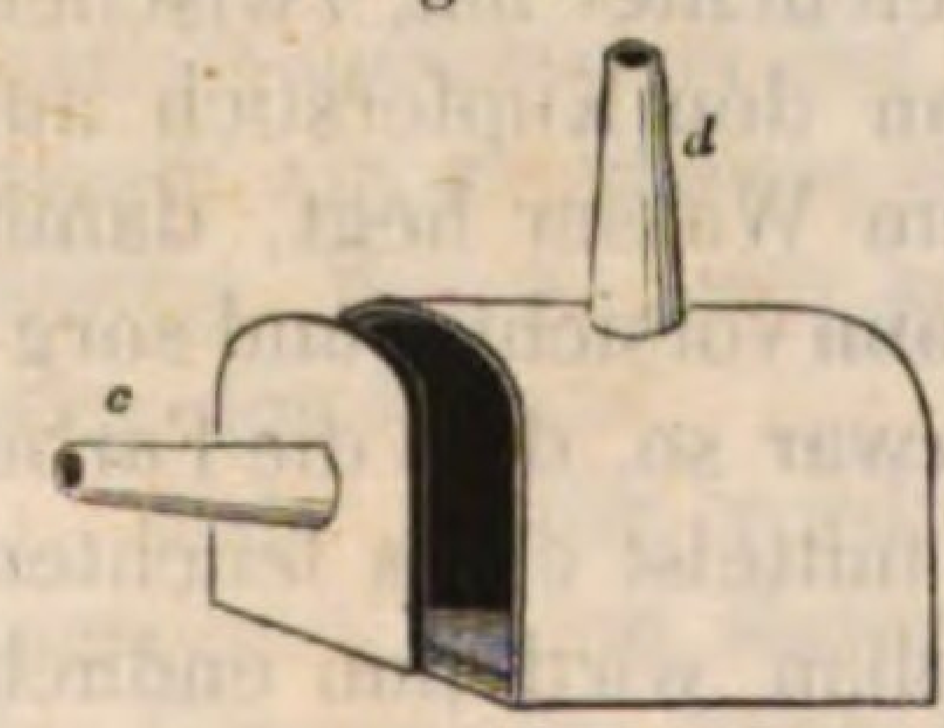
*) Die Fabrik zu Meifsen liefert das schönste Grün unter der Glasur.

brannt, das heifst aufgeschmolzen, wie es die Fig. 17 zeigt. Die Muffel, deren Gestalt aus der Fig. 18 ersichtlich ist, wird aus feuerfestem Thon oder aus Kapselmasse bereitet, auch wohl mit Draht umstrickt. Der Muffelofen besteht aus einem länglichen vierseitigen Raume, welcher von zwei feststehenden Seitenmauern und einer feststehenden Hintermauer eingeschlossen wird. Auf die quer durch den Raum gehenden Eisenstäbe *a a* legt man flache Eisenstangen in einiger Entfernung von einander, so dass sie einen Rost bilden; auf die ohngefähr 6 Zoll über denselben befindlichen Querstäben *b b* wird die Muffel gestellt. Die vordere Wand der Muffel, welche gleichsam als Thür dient, und an welcher ein Rohr *c* sitzt, durch welches man in dieselbe sehen kann, bildet einen abgesonderten Theil der Muffel (Fig. 18.), sie passt in einen Falz, und wird nach dem Einstellen des einzubrennenden Geschirre vorgesetzt, so dass das Rohr auf einem Steine der Vordermauer, welche man nach dem Einlegen der Muffel aus losen feuerfesten Steinen aufbaut, ruht. Durch Halter von starkem Draht kann die Vorderwand noch aufserdem mit der Muffel verbunden werden. Nach dem Einstellen der Muffel und Aufbauen der Vorderwand bis zur Höhe der Seitenwände und Hinterwand wirft man einige glühende Kohlen von oben auf den Rost und umschüttet darauf die Muffel ganz mit todten Kohlen, so dass nur das obere Rohr *d*, aus welchem der Terpentinöldampf entweicht und durch welches man ebenfalls in die Muffel sehen kann, über die Kohlen hervorragt. Indem nun nach und nach die Kohlen sich entzünden, kommt der Inhalt der Muffel zum Glühen, und die aufgetragenen Farben gerathen allmälig in Fluss. Man beobachtet die Temperatur und den Grad des Geschmolzenseins der Farbe durch das Rohr *c*, vor welches man ein Stück des gemalten Geschirres gestellt hat. Sobald die Farben vollkommen glänzend geworden, sind sie hinreichend geschmolzen, und man muss nun sofort Sorge tragen, dass die Temperatur nicht höher steige, weil sonst ein Zusammenfliefsen derselben erfolgen würde. Man zieht deshalb sogleich mittelst einer Zange die Roststäbe heraus, welche lose auf den Querstäben lie-

Fig. 17.



Fig. 18.



gen, damit die Kohlen in den darunter befindlichen Raum fallen und lässt nun die Muffel allmälig erkalten. Das obere Rohr *d* bleibt beim Anwärmen der Muffel offen, wird aber später mittelst eines Thonstöpsels verschlossen, besonders dann, wenn man durch das Rohr *c* den Inhalt der Muffel beobachtet, damit nicht ein kalter Luftstrom denselben treffen kann. Auch dies Rohr ist mit einem Thonstöpsel verstopft, während es nicht benutzt wird *).

Bei der Bereitung der Porzellanfarben genügt es nicht allein, zu wissen, welche Farbe das eine oder andere Metalloxyd im Allgemeinen giebt und welche Zusammensetzung der Fluss haben muss, sondern es ist dazu auch erforderlich, dass man ganz genau den Weg kenne, auf welchem das Metalloxyd oder die färbende Verbindung dargestellt werden muss. So verschieden z. B. das Eisenoxyd in seinem Aeufseren ist, je nachdem es nach der einen oder andern bekannten Methode dargestellt wurde, so verschieden ist auch die Farbe, welche es auf Porzellan giebt, und ebenso ist es mit dem Chromoxyd, dem Uranoxyd u. s. w. Je schöner und feuriger die Metalloxyde im Allgemeinen vor dem Einbrennen sind, desto schönere und feurigere Farben liefern sie nach dem Einbrennen. Aufser den den Chemikern bekannten gewöhnlichen färbenden Metallverbindungen benutzt man in der Porzellanmalerei eine Menge anderer auf empirische Weise gefundene Verbindungen, deren Darstellung oft als Geheimniss betrachtet wird.

Unsere jetzt gebräuchlichen Porzellanfarben zeichnen sich von den früher gebrauchten besonders dadurch aus, dass sie gröfstentheils schon vor dem Einbrennen die Farbe besitzen, welche sie nach dem Einbrennen geben, wodurch natürlich das Malen mit denselben sehr erleichtert wird.

Der gewöhnliche Fluss (I.) wird erhalten durch Zusammenschmelzen von 6 Thln. Mennige, 2 Thln. feinem weifsen Sand oder pulverisirtem Quarz und 1 Thl. calcinirtem Borax, Ausgiefsen der geschmolzenen Masse in Wasser und Zerreiben. Man muss den Sand und die Mennige bei gelindem Feuer zusammenschmelzen und ersteren sehr fein pulverisirt nehmen, damit er schnell vom Bleioxyd aufgelöst werde, weil dies sonst den Tiegel zerstört; zuletzt setzt man den Borax hinzu.

Der sogenannte Rocaillefluss enthält keinen Borax; er wird durch Zusammenschmelzen von 3 Thln. Mennige und 1 Thl. Quarz oder Sand erhalten.

*) Ich benutze den Kaliumofen als Muffelofen.

Der sogenannte Carminfluss wird aus 5 Thln. geschmolzenem Borax, 3 Thln. Sand oder Quarz und 1 Thl. Mennige dargestellt. Den bleifreien Fluss erhält man aus 6 Thln. Borax und 3 Quarz, auch wohl unter Zusatz von 2 kohlensaurem Kalk, oder aus 8 Thln. Quarz, 6 Thln. Borax, 1 Thl. Salpeter und 1 Thl. kohlensaurem Kalk.

Zum Carminroth benutzt man den Cassius'schen Goldpurpur, welcher mit dem Flusse vorher geschmolzen wird und durch Zusatz von Chlorsilber und Kobaltoxyd in Rosenroth und Violett nüancirt werden kann. Zu ordinärer Malerei wird anstatt des Goldpurpurs Manganoxyd benutzt.

Fleischroth, Ziegelroth, Blutroth wird durch, auf verschiedene Weise bereitetes und mit anderen Körpern versetztes, Eisenoxyd erhalten. Eisenvitriol oder basisch schwefelsaures Eisenoxyd, wie es durch Zersetzung einer Auflösung des Eisenvitriols beim Stehen an der Luft erhalten wird, für sich oder gemengt mit Alaun, mehr oder weniger stark geglüht, geben je nach der Temperatur und der Menge des Alauns eine sehr verschieden färbende Verbindung, welche namentlich zum Fleischroth benutzt wird. Salpetersaures Eisenoxyd giebt beim Glühen ein sehr schön rothes Eisenoxyd. Das Eisenoxyd wird mit dem Flusse verrieben, nicht geschmolzen; es erfordert 2 — 3 Thle. Fluss. Ein reines Scharlachroth ist noch nicht bekannt; durch Zusatz von Gelb kann das Roth in Scharlachroth nüancirt werden.

Gelb bereitet man aus *Antimonium diaphoreticum* und Zinkoxyd, welche mit dem Flusse (I.) geschmolzen werden; dunkleres Gelb aus basisch schwefelsaurem Eisenoxyd, gemengt mit Fluss und Zinkoxyd, oder durch Zusatz von Eisenoxyd zu dem ersteren Gelb. Man kann schmelzen: 6 Thle. Fluss I., 2 Thle. kohlensaures Zinkoxyd, 1 *Antimonium diaphoreticum* (*ablutum*), oder 6 Thle. Mennige, 2 Thle. Quarz, 1 Thl. Borax, $1\frac{1}{2}$ kohlensaures Zinkoxyd, $\frac{1}{2}$ *Antimonium diaphoreticum* (Hellgelb). Zur Darstellung des *Antimonium diaphoreticum* mengt man 1 Thl. pulverisirtes Schwefelantimon mit $2\frac{1}{2}$ Thln. pulverisirtem Salpeter, schüttet von dem Gemenge einen Löffel voll in einen eisernen Mörser, entzündet dasselbe mittelst einer glühenden Kohle und trägt nun zu der glühenden Masse nach und nach löffelweise das Uebrige ein. Die so erhaltene gelbliche Masse wird in einem Kessel mit kochendem Wasser übergossen und so viel verdünnte Schwefelsäure zugesetzt, dass die Flüssigkeit sauer reagirt. Durch wiederholtes Aufgiefsen von heifsem Wasser süfst man den Bodensatz

aus, den man dann auf einem Colatorium sammelt, wenn nöthig noch auswäscht, und trocknet. Ein sehr schönes Gelb liefern auch die Niederschläge, welche in Uranoxydlösungen durch kohlensaures Ammoniak und Kali erhalten worden sind.

Blau liefert Kobaltoxyd. Um die Farbe schön zu erhalten, muss das Kobaltoxyd von fremden Metalloxyden, namentlich von Eisenoxyd und Nickeloxyd, frei sein. Man schmilzt dasselbe entweder mit dem Flusse I. oder aber mit dem Carminflusse, gewöhnlich unter Zusatz von kohlensaurem Zinkoxyd. Man schmelze z. B. 1 Thl. Kobaltoxyd, 2 Thle. Carminfluss oder 1 Thl. Kobaltoxyd, 2 Thle. kohlensaures Zinkoxyd, 5 Thle. Fluss I. Unter Kobaltoxyd versteht man in unserm Falle häufig den aus Kobaltoxydlösungen durch kohlensaures Kali erhaltenen Niederschlag. Das Kobaltoxyd muss so wenig als möglich Fluss erhalten, wenn es ein schönes Blau geben soll.

Grün liefert Chromoxyd, auch Kupferoxyd. Die so manchfaltigen Nüancen werden durch Vermischen von Blaugrün mit dem oben angegebenen Antimongelb dargestellt. Ein sehr schöner, aber etwas theurer, Körper zu Blaugrün wird durch Vermischen von chromsaurem Quecksilberoxydul mit kohlensaurem Kobaltoxyd und Glühen des Gemisches erhalten. — Das Antimongelb mit Zusatz von Kupferoxyd geschmolzen giebt ein wohlfeiles für ordinäre Malerei anwendbares Grün.

Braun erhält man aus braunem Eisenoxyd (*Terra de Siena*) oder basisch schwefelsaurem Eisenoxyd unter Zusatz von Manganoxyd oder Kobaltoxyd.

Weifs liefert das weifse Email des Handels oder Zinnoxyd durch Salpetersäure bereitet.

Schwarz vollkommen rein, so dass es mit Weifs gemischt Grau giebt, liefert das Iridium. Gewöhnlich bereitet man Schwarz aus einem Gemische von Kobaltoxyd, Kupferoxyd, Eisenoxydul und Manganoxyd. Ein gutes Schwarz, anwendbar zur Schrift und zum Druck auf der Glasur, erhält man durch Zusammenschmelzen von 9 Thln. Mennige, 3 Thln. Quarz, $1\frac{1}{2}$ Thln. Borax, $1\frac{1}{2}$ Kobaltoxyd (schwarzes unreines, wie es im Handel vorkommt), 2 geglühtem Braunstein, 2 Kupferoxyd (Kupferhammerschlag, Kupferasche).

Zum Vergolden des Porzellans dient das aus einer Goldauflösung durch Eisenvitriol niedergeschlagene Goldpulver (siehe Gold). Dasselbe wird mit $\frac{1}{15}$ — $\frac{1}{20}$ basisch salpetersaurem Wismuthoxyd (Wismuthweifs) als Flussmittel, und gewöhnlich, um es

auszudehnen, mit etwas geglühtem Kienrufs versetzt. Mittelst Terpentinöls wie eine Farbe aufgetragen, und in der Muffel aufgebrannt, erscheint das Gold ohne Glanz, matt. Der Glanz wird demselben durch Poliren mit Achat und Blutstein, zuletzt mit Zinnasche, ertheilt. Nicht selten gravirt man in das matte Gold mit dem Achat Zeichnungen, welche durch ihren Glanz die Schatten bilden, während das matte Gold die Lichter giebt. Auf gleiche Weise wird das Silber auf Porzellan aufgetragen. Ueber die in der Porzellanfabrik zu Meifsen befolgte Art und Weise des Vergoldens, bei welcher das Gold glänzend aus der Muffel kommt und bei welcher eine bedeutende Ersparniss an Gold stattfindet, ist mit Sicherheit nichts bekannt.

Von dem harten Porzellan, dem Feldspathporzellan, unterscheidet man, wie schon früher gesagt, das sogenannte weiche Porzellan oder Frittenporzellan. Die Fabrik zu Sèvres verfertigte früher Frittenporzellan aus einer Glasfritte unter Zusatz von Kreide und Kalkmergel. Es wurden: Salpeter 21,7, Kochsalz 7,2, Alicante-Soda 3,7, Römischer Alaun 3,7, gebrannter Gyps 3,7, Sand von Fontaineblau 60 in Schichten von 1 Fufs Dicke, 24 Stunden lang bei Hellrothglühhitze gefrittet. 6 Theile der Fritte mit 1 Theil Kreide und 1 Theil gebranntem Mergel von Argenteuil höchst fein gemahlen gaben die Masse, welche, weil sie natürlich äufserst wenig bindend war, mit einer Auflösung von schwarzer Seife verarbeitet wurde. Die Glasur wurde aus 28,5 Sand von Fontainebleau, 9,6 Feuerstein von Bougival, 12,8 Pottasche, 10,6 gereinigter Soda, 38,5 Bleiglätte geschmolzen (Dumas). Man kann auch Frittenporzellan aus einem feuerfesten, sich weifs brennenden Thone darstellen, welchem man eine Glasfritte als Flussmittel zusetzt. Das weiche Porzellan von Fournay enthält nach Berthier Kieselsäure 75,3, Thonerde 8,2, Natron 5,9, Kalk 10; es wird aus Thon, Kreide und Soda verfertigt. Setzt man der Masse zu ächtem Porzellan mehr Flussmittel, z. B. mehr Feldspath, oder aber Knochenasche oder Glasfritte hinzu, so erhält man ebenfalls ein weiches, das heifst ein sehr durchscheinendes glasartiges Porzellan, welches dem Zerspringen sehr ausgesetzt ist. Die Glasur zu demselben muss dann, um gehörig zu schmelzen, nicht selten einen Zusatz von Bleioxyd erhalten.

Zu den Thongeschirren der ersten Klasse, den porzellanartigen Geschirren, gehören auch die, besonders in früherer Zeit, von England häufig bei uns eingeführten schwarzen Wedgewood-Thongeschirre. Die Masse derselben zeigt ganz die

Beschaffenheit einer schwarzen Porzellanmasse und ist gewöhnlich nicht glasirt. Die Materialien dazu sollen ein verwitterter Granit, Thon, Feuerstein, Schwerspath und Gyps sein. In neuerer Zeit ist anstatt dieses porzellanartigen Wedgewoods eine schwarze Fayence in ähnlichen Formen in den Handel gekommen.

Das sogenannte Steinzeug gehört ebenfalls zu den porzellanartigen Massen. Die ordinären Sorten der Steinzeuggeschirre, so die Krüge für Mineralwasser, Säuren u. s. w. werden aus ziemlich unreinen Thonarten bereitet und haben deshalb keine bestimmte Farbe. Das Brennen geschieht in liegenden, den gewöhnlichen Töpferöfen (siehe unten) ganz ähnlichen Oefen, bei einer Temperatur, welche die Masse zur Erweichung bringt. Die Geschirre sind deshalb schon ohne Glasur dicht für Flüssigkeiten, erhalten aber gewöhnlich eine solche dadurch, dass man, wenn der Ofen eine sehr hohe Temperatur angenommen hat, also gegen das Ende des Brennens, Kochsalz in denselben wirft. Das Kochsalz verdampft, der Dampf kommt mit der Oberfläche der Thongeschirre in Berührung, zersetzt sich mit dem Eisenoxyd derselben, es entsteht Natron und Eisenchlorid; ersteres bleibt als kieselsaures Natron auf den Geschirren und bildet mit dem Thon die Glasur; letzteres entweicht (Seite 378). Auch wird das Kochsalz bei gleichzeitigem Vorhandensein von Wasserdampf, wie es im Brennofen der Fall ist, durch die Kieselsäure des Thones selbst zerlegt, es entsteht unter Wasserzersetzung kieselsaures Natron und Salzsäure ($NaCl$ und HO geben NaO und HCl). Die so glasirten Steinzeuggeschirre werden salzglasirte genannt.

Aufser diesem ordinären Steinzeuge verfertigt man hier und da noch bessere Sorten von bestimmter, selbst von bläulich milchweifser Farbe, durch sorgfältige Auswahl der Materialien und sorgfältigeres Brennen in Kapseln.

Zu den Thonwaaren der zweiten Klasse gehören, wie früher angegeben, diejenigen, bei deren Brennen nur ein Zusammensintern der Masse stattfindet. Dieselben sind deshalb porös, saugen auf ihrem Bruche begierig die Zunge an und lassen ohne Glasur Wasser durchsickern. Von dieser Beschaffenheit sind alle die aus den ältesten Zeiten abstammenden Thongeschirre, z. B. die in den Grabhügeln gefundenen Aschenkrüge unserer Vorfahren.

Die Fayence, das sogenannte englische Steingut, ist die ausgezeichnetste Sorte dieser Gattung von Thonwaaren, und

man kann sagen, sie ist jetzt noch die verbreitetste Sorte der besseren Thongeschirre, muss und wird aber, wie schon früher angedeutet, immer mehr von dem Porzellan verdrängt werden. Man kann von der Fayence zwei verschiedene Arten unterscheiden. Die eine Art, welche jetzt fast ausschliefslich noch in den Handel kommt, hat eine vollkommen weifse Masse, welche mit einem durchsichtigen Bleiglase bedeckt ist; die andere Art hat eine nicht vollkommen weifse Masse und ist mit einer emailartigen (Zinnoxyd enthaltenden) undurchsichtigen weifsen Glasur versehen, welche die Farbe der Masse verdeckt. Von dieser letzten Art ist die noch jetzt als Seltenheit geschätzte und sehr bunt bemalte Majolika, deren Namen man von Majorka, wo sie in der Mitte des 14ten Jahrhunderts soll verfertigt worden sein, ableitet. Ausgezeichnet durch ihre Majolika ist später die Stadt Faenza im Kirchenstaate gewesen, und von ihr soll der Name Fayence herrühren *).

Zur Darstellung der erstgenannten Art von Fayence, der Fayence mit durchsichtiger Glasur, benutzt man von den plastischen auf secundärer Lagerstätte (Seite 361) vorkommenden Thonen diejenigen, welche so wenig Eisenoxyd enthalten, dass sie selbst in ziemlich starkem Feuer sich nicht gelb brennen. Um das Verziehen der Geschirre zu verhindern und die Masse lockerer zu machen, giebt man einen Zusatz von gemahlenem Quarz, Feuerstein oder Sand in solcher Menge, dass in der Masse auf 3 Theile Kieselsäure ohngefähr 1 Theil Thonerde kommt.

Der Thon von Bennstädt bei Halle liefert, mit pulverisirtem Quarz versetzt, eine ausgezeichnet gute Fayencemasse. Am ausgedehntesten wird die Fayencefabrikation in England, in Staffordshire, betrieben, wo die Bewohner eines ganzen Landstrichs (*the potteries*) gröfstentheils Arbeiter der zahlreichen Thonwaarenfabriken sind. Die mit Davenport bezeichneten Fayencegeschirre sind noch jetzt in Norddeutschland sehr verbreitet. In neuerer Zeit hat auch der Continent bedeutende Fayencefabriken erhalten, und es kann mit Leichtigkeit, wenn der Werth des Brennmaterials es gestattet, in Hinsicht der Fayence ganz unabhängig von England werden. Die Fabriken von Vaudrevenge und Mettlach bei Saarlouis liefern vortreffliche Fayence; die Glätte ihrer Glasur und davon ihr Glanz ist ausgezeichnet, und der Druck

*) Vielleicht die gröfste Sammlung von Majolika besitzt das Museum zu Braunschweig.

auf derselben kann wohl kaum übertroffen werden. Die Fayence von Hordtmuth in Wien nicht weniger vortrefflich schliefst sich unmittelbar dem Porzellan an, ja kann zu diesem gerechnet werden, da ihre Glasur kein Bleioxyd enthält und ihre Masse porzellanartig erscheint.

Hinsichtlich der Bereitung der Fayencemasse und des Formens der Geschirre kann ich mich im Allgemeinen ganz auf das beziehen, was oben Seite 367 über die Bereitung der Porzellanmasse und das Formen der Porzellangeschirre gesagt ist, da mit Ausnahme der Verschiedenheit der Materialien keine sehr wesentliche Verschiedenheit stattfindet.

Der Thon wird geschlämmt, der Quarz gemahlen und geschlämmt und die breiige Masse durch Abtrocknen in eine plastische Masse verwandelt. Das Formen der Fayencegeschirre auf der Drehscheibe geht viel schneller von Statten als das Formen der Porzellangeschirre, weil die Fayencemasse weit plastischer ist. Die geformten und verputzten Geschirre werden im Fayenceofen bei lebhafter Rothglühhitze in Kapseln (Kokern) verglüht, so dass sie stark zusammensintern und etwas klingend werden; dann werden sie glasirt und zum zweiten Male in Kokern gebrannt, bis die Glasur zu einem vollkommenen Glase geschmolzen ist. Die Glasur ist ein Bleiglas, die Materialien zu derselben sind Mennige, Quarz und Thon, und man setzt ein wenig Smalte oder Kobaltoxyd zu, um ihr den gelblichen Schein zu nehmen. Das qualitative Verhältniss der Materialien muss sich nach der Beschaffenheit der Masse richten; eine je höhere Temperatur diese erträgt, ohne gefärbt zu werden, desto strengflüssiger kann die Glasur sein, desto weniger Bleioxyd braucht dieselbe also zu enthalten, und desto härter ist sie dann auch. 6 Thle. Mennige, 2 Thle. Quarz, 1 Thl. Thon werden empfohlen.

Der Fayenceofen gleicht bis auf die Feuerungen, welche sehr verschieden sind, dem oben Seite 370 beschriebenen Porzellanofen; nur ist er in seinen Dimensionen gröfser. In Althaldensleben haben die Oefen 10 Fufs Durchmesser, 10 Fufs Höhe und $1\frac{1}{2}$ Fufs Wölbung, und es befinden sich an denselben sechs Feuerungen. Diese liegen unter der Sohle des Ofens, weshalb, wenn diese mit der Sohle des Gebäudes in gleicher Ebene liegt, wie in Althaldensleben, fast um den ganzen Ofen eine Vertiefung geht, so dass man gleichsam auf einer Brücke in denselben gelangt. Sie sind mit Rosten aus feuerfesten Steinen versehen, und es gehen von denselben 4 Zoll□ weite Kanäle aus, welche sich

in der Mitte der Sohle zu einer 1 Fufs weiten Oeffnung (Fuchs) vereinigen und welche auch durch Seitenkanäle mit einander in Verbindung stehen. Im Gewölbe des Ofens befinden sich sechs Oeffnungen von 4 Zoll□ zwischen den sechs Feuerungen, und aufserdem in der Mitte desselben eine runde Oeffnung von 1 Fufs Durchmesser (der grofse Fuchs). Die über dem Gewölbe des Ofens befindliche Krönung (Fig. 16.), welche gleichsam eine zweite Etage des Ofens bildet, ist klein und zieht sich oben zu dem Schornsteine zusammen.

Weil die Fayencegeschirre beim Brennen sich nicht erweichen, also nicht an vielen Punkten unterstützt zu werden brauchen, so kann man eine gröfsere Menge von denselben als von Porzellangeschirren in einen gleichen Raum des Ofens bringen. Die Koker zu den Tellern und zu ähnlichen Geschirren z. B. sind hohle Cylinder aus Kapselmasse (Seite 368), deren Wände in gewissen Entfernungen von einander mit Löchern versehen sind, in welche man drei- und vierkantige Stifte (Pinnen) von gebranntem Thon steckt und auf diese die Teller aufhängt. Diese Pinnen werden, wie die Macaroni und Nudeln, mittelst eines Stempels aus einem Cylinder gepresst, den man mit Fayencemasse füllte und dessen Boden mit einer dem Querschnitte der Pinnen entsprechenden Oeffnung versehen ist.

An den Fayencetellern ist daher nicht, wie an den Porzellantellern, ein erhabener Bodenrand wahrzunehmen, von welchem die Glasur durch Abkratzen und Abreiben entfernt ist, sondern man bemerkt nur an der untern Seite des Randes derselben drei kleine Punkte, die drei Stellen, wo dieselben auf den drei Pinnen des Kokers aufruhten. Das Innere der Koker wird mit Glasurmasse schwach angestrichen, damit die Geschirre immer in einer Atmosphäre von Bleioxyddampf sich befinden; ist dies nicht der Fall, so geben dieselben Bleioxyd an die Kapsel ab und werden dann nicht gehörig glasirt. An den Seitenwänden des Fayenceofens befinden sich, wie am Porzellanofen, Probekapseln, um den Gang des Brennens von Zeit zu Zeit untersuchen zu können. Da die Feuerräume des Ofens verhältnissmäfsig klein sind, so muss das Holz in ziemlich klein gespaltenem Zustande angewandt werden. Der Zug im Ofen kann durch Oeffnen und Bedecken des grofsen Fuchses im Gewölbe, zu dem man durch eine Oeffnung in der Krönung mit einer eisernen Stange reichen kann, regulirt werden. Nach beendetem Brennen vermauert man die Schürlöcher und lässt den Ofen abkühlen.

Es ist oben (Seite 373) erwähnt worden, dass die Porzellangeschirre beim Glattbrennen, in Folge des Erweichens, sich leicht verziehen und verbiegen, was den Porzellanfabrikanten eine bedeutende Menge sogenannten Ausschuss bringt. Mit diesem Nachtheile hat der Fayencefabrikant so gut wie gar nicht zu kämpfen; die Form der Geschirre bleibt beim Brennen ganz unverändert, und wenn die gehörige Sorgfalt auf das Glasiren und das Aufbrennen der Glasur verwandt wurde, hat er fast keinen Ausschuss zu erwarten.

Die Fayence wird unter der Glasur bedruckt und bemalt. Die bedruckten blauen Milchmädchentassen sind allgemein bekannt. Die Operation des Druckens ist genau, sowie sie oben Seite 375 beschrieben worden. Weil die Temperatur beim Aufschmelzen der Fayenceglasur lange nicht so hoch ist als die Temperatur, welche beim Glattbrennen des Porzellans stattfindet, so ist man bei der Wahl der Farben zum Druck auf Fayence nicht so beschränkt, als bei der Wahl der Farben zum Druck auf Porzellan unter der Glasur; man kann im Allgemeinen dieselben färbenden Metallverbindungen benutzen, welche zum Malen des Porzellans auf der Glasur gebraucht werden, so z. B. für Schwarz ein Gemisch von Eisenoxydul, Manganoxyd, Kobaltoxyd. Blau giebt Kobaltoxyd, gemengt mit Quarz und Thon; Roth die sogenannte Pink colour, welche durch mehrstündiges Hellrothglühen von 100 Zinnoxyd, 34 Kreide und 3 bis 4 chromsaurem Kali oder 1 bis $1\frac{1}{4}$ Chromoxyd und Waschen der zerriebenen Masse mit schwach durch Salzsäure angesäuertem Wasser erhalten wird. Man kann auch 5 Kieselerde und 1 Thonerde zusetzen. Gelb erhält man durch Glühen von gleichen Theilen Mennige, Zinnoxyd und Antimonium diaphoreticum; Grün durch Glühen von Gelb mit Smalte oder Kobaltoxyd.

Außer mit der weißen Fayence versieht England das nördliche Deutschland noch mit strohgelben Fayence-Thongeschirren, an denen die jetzigen Formen im Renaissancestyl sehr beliebt sind. Auch schwarze Fayencegeschirre kommen aus England anstatt der oben erwähnten porzellanartigen Wedgewoodgeschirre in den Handel, und dieselben werden vom Publikum, welches den Unterschied nicht wahrnimmt, häufig statt dieser gekauft.

An die Fabrikation der Fayence schließt sich die Fabrikation der weißen Thonpfeifen an. Das Material zu diesen ist ein plastischer eisen- und kalkfreier Thon. Man reinigt den-

selben sorgfältig, bildet aus der Masse in messingenen Formen die Pfeifen, glättet dieselben, trocknet und brennt sie aufrechtstehend in Kapseln, in Oefen, welche im Allgemeinen den Fayenceöfen gleichen.

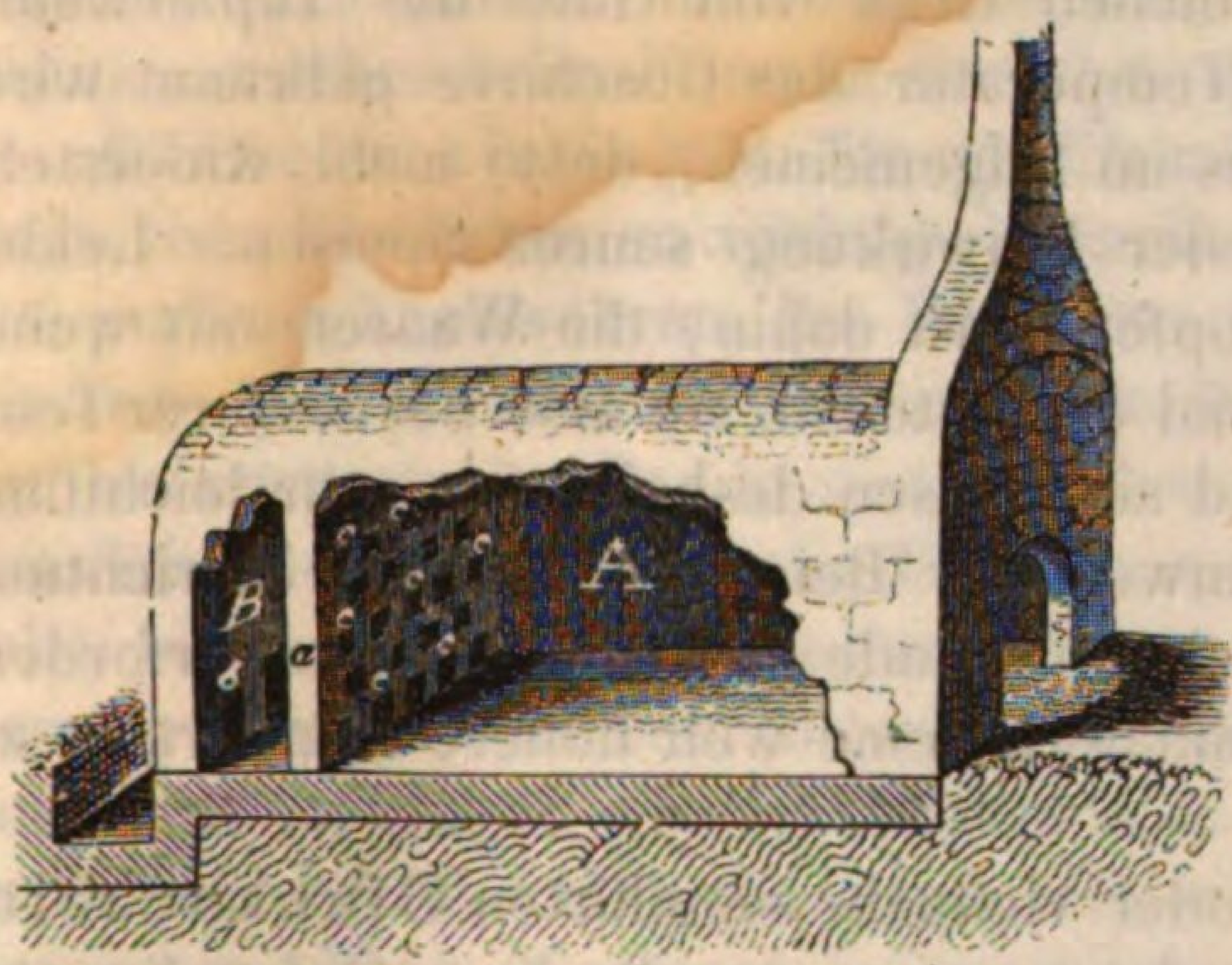
Die gewöhnliche Töpferwaare ist als eine sehr ordinäre Sorte von Fayence zu betrachten. Man verwendet zu derselben den fast überall vorkommenden plastischen gefärbten, das heifst eisen- und kalkhaltigen, Thon. Derselbe wird mit Wasser übergossen (eingesumpft) durchgearbeitet und mit dem Thonmesser geschabt, um alle gröberen Theile, z. B. Steine, zu entfernen. Das Formen der Geschirre geschieht auf der Drehscheibe (Töpferscheibe) aus freier Hand. Die Waare wird gewöhnlich im lufttrocknen Zustande glasirt, so dass also nur ein einmaliges Brennen derselben erforderlich ist; bisweilen wird dieselbe indess auch verglüht. Blumentöpfe, Zuckerhutformen und mehre andere Gegenstände erhalten gar keine Glasur. Die Glasur der Töpferwaare besteht aus einem Gemische von Bleiglätte (auch Bleiglanz), und thonigen Sand (Versatzsand). 7 Thle. Glätte und 4 Thle. Sand, oder 5 Thle. Glätte und 3 Thle. Sand können genommen werden. Die Materialien werden auf einer Handmühle, die aus einem Bodenstein und einem Steine als Läufer besteht, fein gemahlen, dann mit Wasser angerührt. Mit dieser flüssigen Glasurmasse begiefst man entweder die Geschirre, oder man schwenkt sie damit aus. Um den Geschirren eine bestimmte Farbe zu geben, setzt man der Glasur gewöhnlich wohlfeile färbende Metalloxyde, namentlich Eisenhammerschlag und Braunstein, auch wohl Kupferoxyd, hinzu. Man hat sich vielfach bemüht, die bleihaltige Töpferglasur durch eine bleifreie zu verdrängen; indess sind diese Bemühungen bis jetzt von ungenügendem Erfolge gewesen. Der Anwendung einer bleifreien Glasur steht die Strengflüssigkeit derselben entgegen, welche einen gröfseren Aufwand an Brennmaterial nöthig macht und welche ihre Anwendung für leicht erweichende Thone gar nicht gestattet; ferner ist die bleifreie Glasur kostspieliger und umständlicher zu bereiten, da die Materialien gefrittet oder geschmolzen werden müssen, und endlich bekommt dieselbe leicht Risse (Haarrisse).

Man empfiehlt zu bleifreien Glasuren: 5 Thle. calcinirtes kohlensaures Natron und 9 Thle. Sand im Töpferofen zu schmelzen und das Glas zu zermahlen; — ferner 8 Thle. kohlensaures Natron, 7 Thle. Sand, 1 Thl. Thon; — ferner 4 Thle. geschlämmten Lehm, 2 Thle. Flussspathpulver, gefrittet; — endlich sollen 4 Thle.

geschlämmter Lehm und 1 Thl. pulverisirter Hammerschlag, gefrittet, eine sehr haltbare schwarze Glasur geben (Schubarth's Handbuch der technischen Chemie).

Der in unseren Gegenden gebräuchliche Töpferofen ist ein liegender Flammenofen ohne Rost. Fig. 19 zeigt denselben. Er besteht aus einer Sohle, welche mit einem Tonnengewölbe überspannt ist, und wird durch die Mauer *a* (Hitzmauer) in eine vordere kleinere und hintere gröfsere Abtheilung getheilt. Die Abtheilung *B* bildet den Feuerraum, in welchen das Brennmaterial durch 3 in der Vorderwand des Ofens befindliche Schürlöcher *b* gebracht wird. Die Hitzmauer ist durchbrochen gemauert; es befinden sich in derselben die Oeffnungen *cc*..., durch welche die Flamme aus dem Feuerraume in den Raum *A* tritt, welcher zur Aufnahme des Geschirres bestimmt ist. Die gröfseren Oeffnungen unmittelbar über der Sohle des Ofens dienen zugleich auch als Schürlöcher, durch welche man Brennmaterial in die Kanäle (Schürgänge) schiebt, die man beim Einsetzen des Ofens aus Ziegeln bildet. Die Einsatzthür befindet sich in der Hinterwand des Ofens, und über derselben steigt der Schornstein auf. Die gewöhnliche Töpferwaare wird im freien Feuer, nicht in Kapseln, gebrannt.

Fig. 19.



Die Farbe der Töpferwaare ist nach der Beschaffenheit des angewandten Thones verschieden. Ein ziemlich eisenfreier Thon oder Thonmergel liefert eine weifsliche Masse; ein stark eisenschüssiger Thon oder Lehm giebt eine rothe Masse (Zuckerhutformen), welche der Masse der Ziegel ganz ähnlich, nur feiner ist. Eine schwärzliche Farbe kann dem unglasirten Geschirre dadurch gegeben werden, dass man, wenn das Brennen zu Ende ist, in den Feuerraum frisches oder nicht völlig trocknes Espenholz und Laub wirft und die Schürlöcher und den Schornstein ganz schliefst (Anräuchern der schwarzen Blumentöpfe).

Einige Orte haben sich durch die Töpferwaare, welche sie liefern, einen Ruhm erworben; so ist z. B. im östlichen Theile des Königreichs Preufsen das Bunzlauer Geschirre sehr beliebt. Es wird aus einem ziemlich feuerfesten Thone angefertigt und in Kapseln gebrannt. Man erkennt, dass es ganz von der Beschaffenheit des Materials und von der Sorgfalt bei der Verarbeitung desselben abhängt, welchen Grad von Güte die Töpferwaare zeigt. Bei je höherer Temperatur das Geschirre gebrannt wird, desto dauerhafter ist es im Allgemeinen, desto mehr widersteht namentlich die Glasur der Einwirkung saurer Speisen. Leider aber trachten unsere Töpfer meist dahin, die Waaren mit wenig Aufwand an Brennmaterial darzustellen, sie also bei niederer Temperatur zu brennen, und sie müssen deshalb eine sehr leichtflüssige bleireiche Glasur anwenden. Bei zweckmäfsiger Einrichtung der Brennöfen würden sie im Stande sein, mit der jetzt erforderlichen Menge von Brennmaterial eine weit höhere Temperatur zu erzeugen.

Die weifsglasirten oder vielmehr emaillirten Ofenkacheln, welche zur Herstellung der sogenannten Berliner Oefen benutzt werden, bereitet man aus einem ziemlich eisenfreien Thone (Thonmergel). Sie werden nach dem Formen und Trocknen gebrannt, dann abgeschliffen, ihre Oberfläche durch Begiefsen glasirt und dann, um die Glasur aufzuschmelzen, wieder gebrannt. Die Glasur ist im Wesentlichen ein durch Zinnoxyd undurchsichtig gemachtes Bleiglas. Man schmilzt 100 Thle. Blei und 22—33 Thle. Zinn in einer überwölbten gusseisernen flachen Pfanne unter Zutritt der Luft und häufigem Umrühren, um die Metalle in Oxyde (Asche) zu verwandeln, vermischt die Asche mit Versetzsand (thonigem Sand) und Kochsalz, schmilzt das Gemisch im Töpferofen in Töpfen und zermahlt den erhaltenen unansehnlichen Schmelz zur Glasurmasse. Es werden empfohlen 100 Asche (von 100 : 33), 80 Sand, 50 Kochsalz; ferner 100 Asche (von 100 : 22), 100 Sand, 18 Kochsalz, 5 Mennige, oder: 100 Asche, 100 Sand, 6 Kochsalz, 6 Soda. Die Kacheln erhalten auch bisweilen eine schwarze, braune, blaue, grüne oder gelbe Glasur durch Braunstein, Smalte, Kupferoxyd und *Antimonium diaphoreticum*, welches mit gleichen Theilen Bleiglätte und $^1/_8$ Salmiak geglüht wurde. Die Farben werden entweder dem weifsen Email zugesetzt und mit diesem gefrittet, oder man mengt sie mit Bleiglätte und Sand.

Alcarazzas nennt man unglasirte sehr poröse Thongefäfse, welche in heifsen Ländern, so namentlich in Ostindien, zum Ab-

kühlen des Trinkwassers gebraucht werden. Mit Wasser gefüllt lassen sie dasselbe nämlich hindurchsickern, und durch das Verdampfen desselben an der Oberfläche wird der Inhalt abgekühlt. Rohgebrannte (verglühte) Porzellan- und Fayencegeschirre können als Alcarazzas benutzt werden; sie werden indess gewöhnlich aus einer gröberen Töpfermasse bereitet. Sehr porös kann man die Geschirre dadurch machen, dass man der Masse Kohlenpulver zusetzt, welches beim Brennen verzehrt wird.

Die Schmelztiegel, für den Chemiker und für eine grofse Reihe von Gewerben so wichtige Utensilien, gehören ebenfalls zu den porösen Thonwaaren. Die Masse der Schmelztiegel muss porös sein, damit dieselben den schnellen Wechsel der Temperatur gut zu ertragen im Stande sind, sie muss aber demohngeachtet ziemlich fest sein, damit die Tiegel von ihrem oft schweren Inhalte nicht zerrissen werden, und sie muss eine sehr hohe Temperatur ertragen können, ohne zu schmelzen. Zur Darstellung derselben ist daher ein von Flussmitteln möglichst freier Thon zu verwenden, den man mit Sand oder mit geglühtem, grob pulverisirtem, Thon (Cement) zu vermischen hat. Die hessischen Schmelztiegel (von Grofs-Allmerode), die Schmelztiegel von Stourbridge in England, die von Beaufay in Paris sind berühmt. Auch für die Schmelztiegelmasse hat man einen Zusatz von Kohlen, z. B. von Coaks empfohlen. Ein Tiegel aus 8 Vol. Stourbridge Thon, 15 Vol. Coakspulver, 11 Vol. Graphit hielt 23 Schmelzungen zu 71 Pfd. Eisen aus (Schubarth's technische Chemie). Die schwarzen Tiegel von Passau (Ypser Tiegel) werden aus einem Gemische von 1 Thl. feuerfestem Thon und 2 Thln. Graphit bereitet und nicht gebrannt, sondern nur scharf getrocknet.

Die Ziegel bilden die roheste Art der porösen Thonwaaren. Sie werden aus dem fast überall vorkommenden bläulichen oder gelben Ziegelthone bereitet, indem man denselben in Wasser einweicht (einsumpft), die Masse durch Menschen oder Thiere treten lässt oder in einer Thonschneidemaschine bearbeitet, wobei man, wenn der Thon zu fett ist, den erforderlichen Zusatz von magerem Thon oder thonigem Sand giebt, und aus derselben dann in Schablonen von Holz oder Gusseisen die Ziegel formt (Ziegel streicht).

Selbst bei den besteingerichteten Oefen und der besten Leitung des Feuers zeigen die verschiedenen Lagen der Ziegel nicht eine ganz gleiche Beschaffenheit. Die unten im Ofen über der Feuergasse befindlichen Ziegel sind am stärksten gebrannt; sie

haben eine anfangende Verglasung erlitten, lassen sich deshalb schlecht verhauen und der Mörtel verbindet sich beim Vermauern nicht gehörig mit denselben; man kann sie oft mit Vortheil an feuchten Orten anwenden. Die Ziegel der oberen Schichten sind gewöhnlich zu schwach gebrannt; sie besitzen einen zu geringen Zusammenhang und zerfallen bei Nässe und Kälte leicht; sie sind durch eine hellere Farbe ausgezeichnet. Die Ziegel, welche die mittleren Schichten im Ofen bilden, sind die besten; sie sind mäfsig klingend, ziemlich porös, auf dem Bruche matt und körnig, saugen nicht zu viel Wasser ein und trocknen schnell wieder aus.

Die Temperatur, bei welcher die Ziegel gehörig gebrannt erscheinen, hängt von der Zusammensetzung des Ziegelthons ab. Je reicher derselbe an Flussmitteln, also an Eisenoxyd und Kalk war, bei desto niederer Temperatur erleiden die aus demselben geformten Ziegel den gehörigen Grad von Zusammensinterung, aber desto leichter verwittern dieselben, nach dem Brennen durch Einwirkung von Feuchtigkeit, desto weniger eignen sie sich zu Mauerwerken, welche dem Feuer ausgesetzt sind, und desto ungleicher fallen sie beim Brennen aus. Ein, nur wenig kohlensauren Kalk enthaltender, eisenschüssiger Thon, welcher erst in hoher Temperatur sintert, eignet sich zur Ziegelfabrikation am besten. Nicht selten sind in den Thonlagern dem Thone Kieselgerölle, kohlensaurer Kalk in mehr oder weniger grofsen Stücken (Kalksteinnieren, Versteinerungen) und Gyps in Krystallen beigemengt. Diese Körper müssen sorgfältig aus demselben entfernt werden, weil ihr Vorhandensein in der Ziegelmasse grofse Nachtheile bringt. Die Kiesel zersprengen beim Brennen die Steine, indem sie sich ausdehnen, während sich der Thon zusammenzieht; die Kalksteine werden beim Brennen in gebrannten Kalk verwandelt, welcher allmälig aus der Luft Wasser und Kohlensäure anzieht und so den Ziegel auseinander treibt. Ganz ähnlich wirken Gypsstücke. Ist der Ziegelthon fett, so muss derselbe durch Zusatz von Sand oder sandigem Lehm mager gemacht werden, denn die aus sehr fettem Thone geformten Ziegel verziehen sich beim Trocknen und Brennen sehr stark, und sind gebrannt zu schwer und zu wenig porös. Um sehr poröse Ziegelsteine zu erhalten, hat man wohl dem Ziegelthone Steinkohlenpulver oder Sägespähne oder Torf beigemengt, aus diesem Gemenge Ziegel geformt und diese gebrannt, was natürlich mit einem verhältnissmäfsig geringen Aufwande an Brennmaterial bewerkstelligt werden kann. Diese porösen

lockeren Ziegel können, wegen ihrer Leichtigkeit und ihrer schlechten Wärmeleitungsfähigkeit, mannichfaltige nützliche Anwendungen erleiden.

Alle aus dem gewöhnlichen Ziegelthone oder aus Lehm dargestellten Ziegel können aus angeführten Gründen eine hohe Temperatur, ohne zu schmelzen, nicht ertragen, sind deshalb zur Anlage von Feuerungen für Dampfkessel, von Porzellanöfen u. s. w. unbrauchbar. Für diese Zwecke werden feuerfeste Steine, gewöhnlich in den Porzellan- oder Fayencefabriken, aus Kapselthon mit einem Zusatz von gröblich pulverisirten gebrannten Kapseln (als Cement) dargestellt. Diese Steine führen den Namen Charmott- oder Chamottsteine.

Beryllium.

Syn.: Glycium. — Zeichen: Be oder G. — Atomgewicht oder Aequivalent: 87 oder 6,96, — 2 Aeq.: 174 oder 13,92, — wenn die Beryllerde nach der Formel: Be_2O_3 zusammengesetzt ist; 58 oder 4,64, wenn die Beryllerde die Formel: BeO hat; nach den Analysen der schwefelsauren Beryllerde von Awdejew, welche die Zahlen 86,56 und 57,71 ergeben, wenn $SO_3 = 500$. — Berzelius hat die Zahlen 87,124 und 58,083.

Der Name Beryllium ist von Beryll abgeleitet, einem Minerale, in welchem das Oxyd, die Beryllerde, vorkommt und in welchem diese zuerst entdeckt wurde. Der Name Glycium ist von *γλυκυς*, süfs, hergenommen; die Salze seines Oxyds, welches dann Glycinerde oder Süfserde genannt wird, zeichnen sich nämlich durch einen süfsen Geschmack aus.

Man erhält das Beryllium aus seinem Chloride auf dieselbe Weise wie das Aluminium aus dem Aluminiumchloride (Seite 321). Es tritt als ein dunkelgraues Pulver auf, welches unter dem Polirstahle Metallglanz annimmt, ist höchst strengflüssig, verändert sich bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft nicht, verbrennt aber darin und besonders im Sauerstoffgase, wenn es zum Rothglühen erhitzt wird, mit glänzendem Lichte zu Beryllerde. Weder von kaltem noch heifsem Wasser wird es oxydirt; concentrirte und verdünnte Säuren lösen es auf, unter Bildung von Salzen; auch Kalilauge löst es unter Entwickelung von Wasserstoff, indem Beryllerde entsteht (Wöhler).

Verbindungen des Berylliums.

Beryllerde (Berylliumoxyd; Süfserde, Glycinerde, Glyciumoxyd). — Formel: Be_2O_3. — Atomgewicht oder Aequivalent: 474 oder 37,92. — Oder Formel: BeO. — Atomgewicht oder Aequivalent: 158 oder 12,64. — In 100: Beryllium 36,7, Sauerstoff 64,3. — Die Beryllerde kommt ziemlich selten vor. Sie findet sich zu ohngefähr 13 Proc. in dem Minerale Beryll, einer Verbindung von kieselsaurer Beryllerde und kieselsaurer Thonerde, von welchem die nicht ausgezeichnet gefärbten undurchsichtigen und nicht krystallisirten Stücke in beträchtlicher Menge erhalten werden können und vorzugsweise zur Darstellung der Beryllerde dienen. Die in schönen grünen Krystallen auftretende Varietät des Minerals, welche ihre Farbe einem Gehalt an Chromoxyd verdankt, stellt den unter dem Namen Smaragd bekannten, sehr geschätzten Edelstein dar. Die farblosen oder bläulichen Krystalle des Berylls heifsen Aquamarin. Der Beryll findet sich vorzüglich in Sibirien, in Nordamerika, in Brasilien, bisweilen in mächtigen Krystallen, auch in England, Frankreich, Böhmen und Baiern kommt er vor; der Smaragd kommt aus Peru und Aegypten. Der Beryll enthält durchschnittlich ohngefähr 67 Kieselsäure, 16,5 Thonerde und 12,5 Beryllerde, aufserdem gröfsere oder geringere Mengen von Eisenoxyd und bisweilen Tantalsäure oder Kalk und Magnesia; der Smaragd, wie erwähnt, auch Chromoxyd (siehe unten kieselsaure Beryllerde). Von den älteren Chemikern wurde der Beryll für eine Verbindung von Kieselsäure mit Thonerde oder Kalkerde gehalten, bis Vauquelin im Jahre 1798 die Beryllerde als eine eigenthümliche Erde erkannte.

Um aus dem Beryll die Beryllerde darzustellen, verfährt man auf folgende Weise. Der Beryll wird fein zerrieben, das Zerriebene in Wasser gerührt, das Feinere abgeschlämmt, das Gröbere wieder zerrieben und geschlämmt und so fort operirt, bis derselbe in ein unfühlbares Pulver verwandelt ist. Dies Pulver wird mit dem dreifachen Gewichte kohlensauren Kalis in sehr heftigem Feuer geglüht, wobei man den beim Mangan beschriebenen Gebläseofen von Sefström benutzen kann*). Die geschmolzene oder

*) Ein für allemal mag hierbei gesagt sein, dass man den Platintiegel bei dergleichen Schmelzungen in einen hessischen Tiegel stellt, welcher et-

doch stark gesinterte Masse wird hierauf mit Wasser angefeuchtet und Salzsäure in geringem Ueberschuss zugesetzt, wodurch die Beryllerde, die Thonerde und das Kali (so wie Eisenoxyd, Kalk u. s. w., wenn sie vorhanden) in Chloride ihrer resp. Metalle verwandelt und aufgelöst werden. Die Lösung wird zur Trockne eingedampft, um die Kieselsäure vollständig unlöslich zu machen, der trockne Rückstand mit etwas Salzsäure angefeuchtet, mit Wasser übergossen und verdünnt, wo die Kieselsäure ungelöst bleibt, Chloride von Beryllium, Aluminium, Eisen und Kalium in Auflösung kommen. Aus der von der Kieselsäure abfiltrirten Lösung fällt man nun mittelst Ammoniakflüssigkeit die Thonerde, Beryllerde und das Eisenoxyd gemeinschaftlich und behandelt dieselben, nach sorgfältigem Auswaschen, im feuchten Zustande, mit einer grofsen Menge einer concentrirten Auflösung von gewöhnlichem kohlensaurem Ammoniak, welches die Beryllerde löst, die Thonerde und das Eisenoxyd ungelöst lässt. Die filtrirte Lösung wird gekocht, wobei, in Folge des Entweichens des kohlensauren Ammoniaks, kohlensaure Beryllerde niederfällt, aus welcher man durch Glühen die reine Beryllerde erhält. Sollte das kohlensaure Ammoniak mit der Beryllerde etwas Eisenoxyd gelöst haben, so giebt man zu der Lösung ein wenig Schwefelammonium, wodurch Schwefeleisen niederfällt. Die davon abfiltrirte Flüssigkeit macht man dann mit Salzsäure sauer, erwärmt, zur Verjagung des Schwefelwasserstoffs, filtrirt, wenn nöthig, und fällt die Beryllerde durch Ammoniakflüssigkeit.

Berthier hat eine andere Methode der Trennung der Beryllerde angegeben. Man behandelt den durch Ammoniak erhaltenen Niederschlag von Thonerde und Beryllerde mit Kalilauge, welche beide Erden löst, vorhandenes Eisenoxyd ungelöst lässt, filtrirt von diesem ab, säuert die Lösung mit Salzsäure an und schlägt die beiden Erden wieder mit Ammoniakflüssigkeit nieder. Der gut ausgewaschene Niederschlag wird nun sorgfältig in Wasser gerührt, und in diese Flüssigkeit Schwefligsäuregas geleitet, bis alles aufgelöst ist. Hierauf kocht man diese Lösung, so lange noch Schwefligsäuregas entweicht; basisch schwefligsaure Thonerde scheidet sich dadurch als schweres Pulver aus, die Beryllerde bleibt gelöst und wird aus der filtrirten Lösung durch Am-

was Magnesia enthält. Niemals darf ein Platintiegel ins freie Feuer kommen und eben so wenig darf er die Wände eines hessischen Tiegels berühren, damit nicht Kieselplatin sich bilde.

moniak oder besser in der Siedhitze durch kohlensaures Ammoniak gefällt. Nach Böttinger steht indess diese Methode der Scheidung, der vorher beschriebenen, mittelst kohlensauren Ammoniaks, sehr nach, weil die sich ausscheidende schwefligsaure Thonerde stets Beryllerde in beträchtlicher Menge enthält (Annalen der Chem. und Pharm. Bd. 51. S. 597). Auch wird, nach Scheerer, die Trennung der Beryllerde von Eisenoxyd durch Kali unvollständig bewerkstelligt.

Schaffgotsch und C. Gmelin, welche die Beobachtung machten, dass die verdünnte Lösung der Beryllerde in Kalilauge, beim Kochen die Beryllerde (kalihaltig) fallen lässt, während die Thonerde aus einer solchen Lösung nicht gefällt wird, empfehlen dies abweichende Verhalten der beiden Erden zur Trennung derselben von einander.

Die Beryllerde ist ein weifses lockeres Pulver, das im Feuer keine Sinterung erleidet. Ihr specifisches Gewicht ist 2,97. Sie ist in Wasser ganz unlöslich, daher ohne Geschmack und alkalische Reaction. Selbst nach sehr starkem Glühen wird sie nicht unlöslich in Säuren, sie löst sich dann nur langsamer. Das aus den Lösungen ihrer Salze gefällte Hydrat gleicht in feuchtem Zustande dem Thonerdehydrat, trocknet aber nicht zu einer gummiartigen Masse ein, sondern zerfällt beim Trocknen zu einem weifsen Pulver. Nach Schaffgotsch enthält dies Hydrat 48 Proc. Wasser, wonach es $Be_2O_3 + 4$ aq. oder $3\,BeO + 4$ aq. ist. Beim Erhitzen entweicht das Wasser, ohne dass Erglimmen stattfindet. Es zieht an der Luft Kohlensäure an und wird von Säuren sehr leicht aufgenommen, besonders im feuchten hydratischen Zustande. Auch Kalilauge und Natronlauge, so wie eine Lösung von kohlensaurem Ammoniak lösen es, besonders wenn es eben gefällt ist, im feuchten Zustande. Aus der Lösung in Kalilauge scheidet sich, bei einer gewissen Verdünnung derselben, die Erde kalihaltig vollständig aus. Durch Waschen verliert dieser Niederschlag den Kaligehalt und wird dann wieder löslich in Kalilauge. Die Lösung in kohlensaurem Ammoniak lässt beim Erhitzen wasserhaltiges basisches Kohlensäure-Salz fallen.

Die Beryllerde-Salze sind ungefärbt, wenn die Säure derselben farblos ist. Hinsichtlich der Löslichkeit in Wasser gleichen sie den Salzen der Erden und alkalischen Erden im Allgemeinen. Das Schwefelsäure- und Salpetersäure-Salz z. B., ferner das Chlorid, sind auflöslich, das Phosphorsäure- und Kohlensäure-Salz sind unlöslich. Das Oxalsäure-Salz ist löslich. Die löslichen

Salze besitzen einen süfsen schwach zusammenziehenden Geschmack und reagiren sauer. Beim Erhitzen verlieren die Salze die Säure vollständig, wenn diese nicht feuerbeständig ist. Aus der Lösung der Salze fällen die Alkalien und alkalischen Erden Beryllerdehydrat, das im Uebermaafs von Kali und Natron, nicht aber von Ammoniak löslich ist. Kohlensaures Ammoniak fällt Kohlensäure-Salz, im grofsen Uebermaafs des Fällungsmittels ziemlich leicht löslich. Kohlensaures Kali und Natron verhalten sich ähnlich, lösen aber den Niederschlag weit schwieriger. Kohlensaurer Baryt fällt die Beryllerde als Kohlensäure-Salz, beim Sieden mit der Lösung, fast vollständig. Blutlaugensalz macht die Lösung nach einiger Zeit gallertartig gestehen. Schwefelsaures Kali, Kieselflusssäure und oxalsaures Kali fällen sie nicht.

Die Beryllerde schliefst sich durch die Auflöslichkeit in Kali an die Thonerde an und kann deshalb mit dieser Erde verwechselt werden. Die unterscheidenden Eigenschaften, welche sich zum Theil schon aus dem Mitgetheilten ergeben, mögen deshalb hier zusammengestellt werden. Sie wird nicht blau wie die Thonerde bei der Behandlung mit Kobaltsolution vor dem Löthrohre. Sie bildet ein Kohlensäure-Salz, was die Thonerde nicht thut, und giebt mit schwefelsaurem Kali keinen Alaun. Ihr frisch gefälltes Hydrat löst sich in kohlensaurem Ammoniak, während Thonerdehydrat darin unlöslich ist. Ihre Auflösung in Kalilauge wird bei einer gewissen Verdünnung mit Wasser beim Kochen zersetzt, die Auflösung der Thonerde nicht. Die Auflösung in schwefliger Säure lässt beim Kochen basisch schwefligsaure Beryllerde fallen, die Auflösung der Thonerde verändert sich durch Kochen nicht. Aus der heifsen concentrirten Auflösung ihrer Salze fällt Fluorkalium beim Erkalten krystallinische Schuppen von Fluorberyllkalium.

Schwefelberyllium entsteht unter starker Feuererscheinung beim Erhitzen von Beryllium in Schwefeldampf. Es ist eine graue ungeschmolzene Masse, die sich in Wasser schwierig löst und durch Säuren leicht unter Entwickelung von Schwefelwasserstoff zersetzt wird (Wöhler). Aus einer Auflösung von Chlorberyllium schlagen Alkalimetallsulphhydrate schleimiges wasserhaltiges Schwefelberyllium nieder, indem Schwefelwasserstoff weggeht.

Phosphorberyllium wird wie das Schwefelberyllium erhalten. Es ist ein graues Pulver, welches im Wasser selbst entzündliches Phosphorwasserstoffgas entwickelt.

Berylliumchlorid, Chlorberyllium. — Formel: Be_2Cl_3 oder BeCl. — In 100: Beryllium 11,6, Chlor 88,4. — Beryllium verbrennt, wenn es in trocknem Chlorgas schwach erhitzt wird, zu Chlorid. Man stellt sich das Chlorid genau auf dieselbe Weise dar wie das Aluminiumchlorid, nämlich durch Erhitzen eines Gemenges von Beryllerde und Kohle in einem Strome trocknen Chlorgases (Seite 327). Es sublimirt in weifsen glänzenden Nadeln, die da, wo die Temperatur hinreichend hoch ist, zu einer dichten krystallinischen Masse zusammenschmelzen. Es zieht aus der Luft begierig Feuchtigkeit an und löst sich in Wasser leicht unter starker Erhitzung (Rose, Wöhler, Bussy). Die Auflösung, so wie eine saure Auflösung von Beryllerde in Salzsäure giebt beim Verdampfen Krystalle von wasserhaltigem Chlorid, welche nach Awdejew $Be_2Cl_3 + 12$ aq. oder BeCl + 4aq. sind. Digerirt man Salzsäure mit Beryllerdehydrat, so lange noch davon aufgenommen wird, so entsteht eine basische Verbindung, welche beim Verdampfen als gummiähnliche Masse zurückbleibt.

Berylliumbromid (Bromberyllium) und Berylliumjodid (Jodberyllium) entsprechen dem Berylliumchlorid und werden, nach Wöhler, durch Erhitzen von Beryllium resp. in Bromoder Jod-Dampf in weifsen Nadeln sublimirt erhalten, die dem Chlorid gleichen.

Berylliumfluorid. Beryllerdehydrat löst sich leicht in Fluorwasserstoffsäure, die Auflösung giebt beim Eintrocknen in gelinder Wärme eine durchsichtige wasserhaltige Masse, welche bei 100° milchweifs wird, indem sie Wasser verliert, dann in höherer Temperatur sich wie Alaun aufbläht und geglüht Flusssäure giebt, wenn nicht vorher das Wasser ausgetrieben wurde. Die erhitzte Masse löst sich vollständig in Wasser wieder auf (Berzelius). Mit Fluorkalium bildet das Berylliumfluorid das oben erwähnte Fluorberylliumkalium (Kalium-Berylliumfluorid; Beryllium-Kaliumfluorür), welches nach der Formel: 3 KaFl + Be_2Fl_3 zusammengesetzt ist. Es scheidet sich auch aus der Auflösung von Beryllerdehydrat in Flusssäure auf Zusatz von Fluorkalium aus. Es ist in heifsem Wasser viel leichter löslich als in kaltem.

Kieselfluorberyllium ist in Wasser leicht löslich. Die Lösung, welche nicht süfs schmeckt, giebt beim Verdampfen einen Syrup und trocknet dann zu einer weifsen Masse ein.

Schwefelsaure Beryllerde. Neutrale; wasserfreie: Be_2O_3, 3 SO_3 oder BeO, SO_3. In 100: Beryllerde 24, Schwefel-

säure 76. — Wasserhaltig krystallisirt: B_2O_3, 3 SO_3 + 12 aq. oder BeO, SO_3 + 4 aq. In 100: Beryllerde 14,3, Schwefelsäure 45,1, Wasser 40,6. — Durch Auflösen von Beryllerde oder kohlensaurer Beryllerde in Schwefelsäure, in der Kälte, so dass noch etwas Säure frei bleibt, und freiwilliges Verdunsten der Auflösung, erhält man das wasserhaltige Salz in Quadratoctaëdern. Durch Zusatz von Weingeist zu der Auflösung wird es als krystallinisches Pulver gefällt, dessen heifs bereitete Auflösung beim Erkalten ebenfalls ausgebildete Krystalle giebt. Das Salz ist in Wasser leicht löslich, die Lösung röthet Lackmuspapier. Es verwittert an der Luft, bläht sich beim Erhitzen auf und hinterlässt nach dem Glühen säurefreie Beryllerde, die von Säuren sehr schwierig aufgenommen wird. Berzelius nahm früher dies Salz für ein saures und berechnete daraus das früher geltende Aequivalent der Beryllerde (siehe unten). Es sind mehrere basische Schwefelsäure-Salze der Beryllerde gekannt. Kocht man eine Auflösung des neutralen Salzes mit kohlensaurer Beryllerde, so lange sich noch Kohlensäure entwickelt, und verdampft man die entstandene gesättigte Lösung, so erhält man eine gummiähnliche undurchsichtige Masse von Drittel schwefelsaurer Beryllerde: Be_2O_3 + SO_3. Verdünnt man aber diese Lösung vor dem Verdampfen mit Wasser, so scheidet sich daraus ein weifses Pulver ab, welches Sechstel schwefelsaure Beryllerde ist: 2 Be_2O_3 + SO_3, und nun giebt die Flüssigkeit beim Verdampfen eine gummiähnliche Masse von Halbschwefelsaurer Beryllerde: 2 Be_2O_3 + 3 SO_3.

Schwefelsaure Kali-Beryllerde. Wird eine gemischte Auflösung von 14 Thln. schwefelsaurem Kali und 15 Thln. krystallisirter schwefelsaurer Beryllerde in sehr gelinder Wärme verdampft, so erhält man Krystallrinden eines Salzes, welches nach der Formel: 3 KaO, SO_3 + Be_2O_3, 3 SO_3 + 6 aq. (KaO, SO_3 + BeO, SO_3 + 2 aq.) zusammengesetzt ist. Es löst sich träge in Wasser und wird beim Glühen nur theilweis zersetzt.

Schwefligsaure Beryllerde ist in Wasser leicht löslich und die Lösung wird beim Kochen nicht zersetzt, was die Beryllerde von der Thonerde unterscheidet (Berthier).

Selenigsaure Beryllerde. Das neutrale Salz ist ein weifses in Wasser unlösliches Pulver. Das zweifach saure Salz ist auflöslich und trocknet zu einer gummigen Masse ein. Beide verlieren beim Glühen die Säure (Berzelius).

Salpetersaure Beryllerde ist leicht löslich in Wasser und Weingeist, schwer krystallisirt zu erhalten, zerfliefslich an der Luft; es verliert in hoher Temperatur die Säure.

Kohlensaure Beryllerde. Die weifse, körnige in Wasser unlösliche Verbindung, welche sich beim Kochen der Auflösung von Beryllerdehydrat in kohlensaurem Ammoniak ausscheidet, enthält nach Schaffgotsch 47,5 Beryllerde, 17,6 Kohlensäure und 34,9 Wasser, worauf die Formel: $5\ Be_2O_3 + 3\ CO_2 + 15\,aq.$ passt ($5\ BeO + CO_2 + 5\ aq.$). Durch Zersetzung eines löslichen Beryllerdesalzes mit nicht überschüssigem kohlensauren Alkali wird ein voluminöser Niederschlag erhalten. Die Verbindungen lösen sich nicht merklich in kohlensäurehaltigem Wasser, aber in Lösungen von kohlensauren Alkalien und ätzenden Alkalien, so wie von Ammoniaksalzen. Beim Glühen geht die Kohlensäure daraus weg.

Phosphorsaure Beryllerde wird durch wechselseitige Zersetzung löslicher Beryllsalze und Phosphorsäure-Salze als schleimiger Niederschlag erhalten, der sich in Säuren, auch in Phosphorsäure, löst und beim Glühen zu einem Glase schmilzt.

Phosphorigsaure Beryllerde ist unlöslich, Unterphosphorigsaure Beryllerde auflöslich in Wasser. Die erste wird wie das Phosphorsäure-Salz, die letzte durch Sättigen der Säure mit Beryllerdehydrat und Verdampfen der Lösung im Vacuo erhalten (H. Rose).

Kieselsaure Beryllerde. Das seltene Mineral Phenakit ist drittelkieselsaure Beryllerde: $\dddot{\overline{\mathrm{Be}}}\dddot{\mathrm{Si}}$ ($\dot{\mathrm{Be}}^3\dddot{\mathrm{Si}}$). — Der schon oben erwähnte Beryll und Smaragd, so wie der Euklas sind Verbindungen von kieselsaurer Beryllerde mit kieselsaurer Thonerde. Der Beryll und Smaragd, welche in 6seitigen Säulen krystallisiren: $\dddot{\overline{\mathrm{Be}}}\dddot{\mathrm{Si}}^2 + \dddot{\overline{\mathrm{Al}}}\dddot{\mathrm{Si}}^2$ ($\dot{\mathrm{Be}}^3\dddot{\mathrm{Si}}^2 + \dddot{\overline{\mathrm{Al}}}\dddot{\mathrm{Si}}$); der sehr seltene Euklas: 2 ($\dddot{\overline{\mathrm{Be}}}\dddot{\mathrm{Si}}$) + $\dddot{\overline{\mathrm{Al}}}^2\dddot{\mathrm{Si}}$ (2 $\dot{\mathrm{Be}}^3\dddot{\mathrm{Si}} + \dddot{\overline{\mathrm{Al}}}^2\dddot{\mathrm{Si}}$).

Thonerde-Beryllerde: $\dddot{\overline{\mathrm{Be}}}\dddot{\overline{\mathrm{Al}}}^3$ ($\dot{\mathrm{Be}}\dddot{\overline{\mathrm{Al}}}$) ist der Chrysoberyll, welcher in Nordamerika vorkommt, und welcher, wenn er schön grünlich gefärbt ist oder einen bläulichen Lichtschein besitzt, als Edelstein sehr geschätzt wird. Er enthält gegen 4 Proc. Eisenoxydul.

Das Aequivalent des Berylliums. — Das Schwefelsäure-Salz der Beryllerde, welches oben als das neutrale bezeichnet worden ist, wurde früher von Berzelius für ein zweifach saures Salz genommen und unter dieser Annahme daraus das

Aequivalent der Beryllerde und des Berylliums berechnet. Diese ergaben sich dann natürlich doppelt so grofs als nach der jetzt geltenden Ansicht, dass das fragliche Salz ein neutrales sei. Diese Ansicht ist aber nach den Versuchen von Awdejew eine wohl begründete. Das Salz wird nämlich durch Weingeist aus seiner Auflösung unverändert niedergeschlagen — saure Salze zerfallen dabei in Säurehydrat und neutrales Salz — und es entspricht hinsichtlich seiner Zusammensetzung dem Chloride.

Es ist nun durch Awdejew die Frage angeregt worden, ob die Beryllerde nicht vielmehr nach der Formel: RO, als nach der Formel: R_2O_3 zusammengesetzt sei. Er hält die erste Formel für die wahrscheinliche, und Gmelin, so wie Rammelsberg im Handwörterbuche der Mineralogie, sind ihm darin gefolgt, während Berzelius der letzten Formel den Vorzug giebt. In dem Folgenden ist zusammengestellt, was für die eine, was für die andere Ansicht vorgebracht werden kann.

Für die Formel: BeO spricht: dass die schwefelsaure Beryllerde mit schwefelsaurem Kali kein dem Alaun ähnliches Doppelsalz bildet. In der schwefelsauren Kali-Beryllerde (siehe oben) enthalten Kali und Beryllerde gleiche Mengen von Sauerstoff, während im Alaun der Sauerstoff der Thonerde das Dreifache vom Sauerstoff des Kalis beträgt. Nach dieser Formel wird die Formel des Chrysoberylls: $\dot{Be}\dddot{Al}$, welche nichts Auffallendes zeigt, indem nach derselben die Thonerde, als negativer Bestandtheil, mit der Beryllerde, einer nach der Formel: RO zusammengesetzten, also stärkern Base, vereinigt ist, während die Formel: $\dddot{Be}\dddot{Al}^3$, welche der Chrysoberyll im anderen Falle erhält, die Annahme verlangt, dass die Thonerde, als negativer Bestandtheil, mit einer Erde von ebenfalls negativem Charakter vereinigt sei. Die Formel: $\dot{Be}\dddot{Al}$ entspricht, wie man sieht, der Formel für den Spinell und die spinellartigen Mineralien (Theil I. Seite 642), aber der Chrysoberyll ist nicht isomorph mit diesen. Möglicherweise könnte Dimorphie stattfinden. Hält man im andern Falle die Beryllerde, nach der Formel: $\dddot{Be}$, für isomorph mit $\dddot{Al}$, so müssten die beiden Erden im Chrysoberyll in wechselnden Mengen vorkommen. Weder das Eine noch das Andere will also recht passen.

Für die Formel: Be_2O_3 und gegen die Formel: BeO spricht: dass die Beryllerde mit der Schwefelsäure in Wasser lösliche basische Salze bildet, wie die Thonerde; — dass die Schwefel-

säure-Salze derselben beim Glühen die Säure entlassen, was die Salze der stärkern Base: RO im Allgemeinen nicht thun; — dass die Beryllerde aus den Lösungen ihrer Salze durch Digestion oder Kochen mit kohlensaurem Baryt gefällt wird, wie alle die Basen: R_2O_3; — dass beim Glühen von Beryllerde mit kohlensaurem Natron etwas Kohlensäure von jener aus diesem ausgetrieben wird (Schaffgotsch); dass die stark geglühte Beryllerde in Säuren weit schwerer löslich ist als im ungeglühten Zustande, wie alle Basen: R_2O_3; — dass das Berylliumchlorid, wie die nach der Formel: R_2Cl_3 zusammengesetzten Chloride (Aluminiumchlorid, Eisenchlorid, Chromchlorid) flüchtig ist, während die der Formel: RCl entsprechenden Chlormetalle im Allgemeinen nicht flüchtig sind; — dass endlich Fluorberyllium in Wasser leicht löslich ist, während die nach der Formel: RFl zusammengesetzten Fluorverbindungen der Erdmetalle darin unlöslich sind.

Fügt man nun noch hinzu, dass, wie Berzelius bemerkt, nach der Voraussetzung, die Formel der Beryllerde sei RO, das Beryllium ein kleineres Aequivalent als alle übrigen Metalle besäfse, ja nach dem Wasserstoff das kleinste Aequivalent (58) haben würde, womit nicht in Einklang steht, dass der beryllreichere Euklas ein gröfseres specifisches Gewicht hat als der beryllärmere Smaragd — denn je gröfser das Aequivalent, desto gröfser im Allgemeinen das specifische Gewicht, — so neigt sich die Waage zu Gunsten der Ansicht, dass die Beryllerde: Be_2O_3 sei.

Zirconium.

Zeichen: Zr. — Atomgewicht oder Aequivalent: 419 oder 33,5 (419,728 Berz.) nach Berzelius' Analyse des Schwefelsäure-Salzes der Zirconerde aus Hyacinthen von Expailly; — 2 Aeq. = 838 oder 67,0. — Aus der Zusammensetzung des Chlorids: Zr_2Cl_3, dargestellt aus Zirconerde des Zircons vom Ilmengebirge, berechnet es Hermann zu 415,65, aus dem mittelst dieser Erde bereiteten basischen Chloride: $Zr_2Cl_3 + Zr_2O_3 + 3\ HO$ zu 417,82; aus diesem basischen Chloride, erhalten aus der Erde der Hyacinthen von Ceylon, zu 425,7 (Journal für pract. Chemie. Bd. 31, Seite 77, wo aber weder die bei der Berechnung benutzten Aequivalente des Silbers und Chlors, noch die speciellen Resultate der Analysen mitgetheilt sind).

Das Zirconium ist das Metall einer Erde, welche in den Zirconen und Hyacinthen, im Eudialyt und einigen anderen sehr seltenen Mineralien vorkommt, und welche darin, wie ganz neuerlichst Svanberg gefunden hat, von geringen Mengen mehrerer anderer Erden begleitet ist. Vor dieser Entdeckung Svanberg's galt das Gemenge dieser Erden für reine Zirconerde, und die Untersuchungen von Berzelius und Hermann, denen wir vorzugsweise die Kenntniss des Zirconiums und dessen Verbindungen verdanken, beziehen sich, da sie vor dieser Entdeckung ausgeführt sind, auf Metall und Verbindungen, welche aus einer solchen gemengten Erde erhalten wurden (siehe Zirconerde).

Berzelius stellte im Jahre 1824 das Metall zuerst und zwar auf dieselbe Weise dar, wie das Bor und den Kiesel (II. 1. S. 225). Man erhitzt zerriebenes und vollkommen ausgetrocknetes Fluorzirconiumkalium mit Kalium in einer Röhre von Glas oder Eisen, und wirft die erkaltete Masse in Wasser, wo sich das Metall als ein schwarzes Pulver abscheidet. Ein Gehalt an Zirconerdehydrat, durch Einwirkung des Kalis auf etwas unzersetztes Fluorid entstanden, welcher sich immer bei dem Metalle findet, wird nach dem Auswaschen desselben mit kaltem Wasser, durch 6 — 8 stündige Digestion mit ziemlich concentrirter Salzsäure, bei 40° C. ausgezogen, wonach dann das zurückbleibende Metall, zur Entfernung des Chlorids, anfangs mit Salmiak enthaltendem Wasser, zuletzt, um dies Salz wegzunehmen, mit Weingeist ausgewaschen wird, da es beim Auswaschen mit reinem Wasser durch das Filter geht.

So erhalten ist das Metall, nach dem Trocknen, ein kohlenschwarzes Pulver, welches unter dem Polirstahle Eisenglanz annimmt und zu graphitähnlichen Blättchen zusammengedrückt wird. Es ist in diesem Zustande sehr porös, so dass es sich, wenn es im luftleeren Raume geglüht wurde und man dann nach dem Erkalten Luft zutreten lässt, durch Absorption von Luft bis zur Entzündung erhitzen kann. Diese grofse Porosität ist wahrscheinlich auch Ursache, dass es in diesem Zustande die Elektricität nicht leitet, weshalb es von Einigen nicht unter die Metalle, sondern neben Kiesel und Bor gestellt worden ist. In offener Luft erhitzt, entzündet es sich noch weit unter der Glühhitze und verbrennt mit starker Lichtentwickelung zu Zirconerde. Die gewöhnlichen Säuren, selbst Königswasser, wirken nur wenig darauf ein, aber Flusssäure löst es leicht unter Wasserstoffentwickelung, und ein Gemenge aus Flusssäure und Salpetersäure wirkt äufserst heftig

darauf. Durch Schmelzen mit Alkalihydrat, kohlensaurem Alkali, Salpeter, chlorsaurem Kali und Borax wird es oxydirt.

Verbindungen des Zirconiums.

Zirconerde (Zirconiumoxyd). — Formel: Zr_2O_3. — Atomgewicht oder Aequivalent: 1140 oder 91,2. — In 100: Zirconium 73,7, Sauerstoff 26,3.

Im Jahre 1789 erkannte Klaproth das Vorkommen einer eigenthümlichen Erde im Zircon von Ceylon; er nannte dieselbe Zirconerde. Der Zircon ist ein Silicat dieser Erde und findet sich, aufser auf Ceylon, in den Syenitgebirgen des südöstlichen Norwegen und am Ilmengebirge in Russland; an letzterm Orte in besonders schönen grofsen und reinen Krystallen. Der Edelstein Hyacinth ist dasselbe Mineral von rother Farbe, es wird im vulcanischen Sande zu Expailly in Frankreich, auf Ceylon und an einigen anderen Orten gefunden. Der Eudialyt ist eine Verbindung von kieselsaurer Zirconerde mit kieselsaurem Natron, Kalk und Eisenoxydul (siehe unten).

Wegen der bedeutenden Härte der Zircone und Hyacinthe ist es durchaus erforderlich, dieselben, wenn sie für die Darstellung der Zirconerde aufgeschlossen werden sollen, auf das Feinste zu pulvern und zu schlämmen. Man mengt dann die geschlämmten Mineralien, nach Wöhler, mit dem vierfachen Gewichte kohlensauren Natrons und schmilzt das Gemenge im Platintiegel bei dem heftigsten Feuer, am besten im Gebläseofen. Wackenroder empfiehlt einen Zusatz von etwas Salpeter; Hermann nimmt das Vierfache des Minerals Natronhydrat, Berzelius das Dreifache kohlensaures Kali und legt auf die gesinterte Masse Stücken Natronhydrat, welche in der Hitze schmelzen und aufgesogen werden, ohne dass ein Spritzen stattfindet. — Die geschmolzene Masse wird mit Wasser übergossen, durch Salzsäure angesäuert, die Flüssigkeit fast bis zur Trockne verdampft, um die Kieselsäure unlöslich zu machen, der Rückstand mit Wasser aufgeweicht und die abfiltrirte Lösung mit Ammoniakflüssigkeit gefällt. Der Niederschlag ist Zirconerdehydrat.

Wenn man zur Darstellung der Zirconerde Hyacinthen anwandte, diese vorher glühte und nur diejenigen nahm, welche dadurch farblos und klar geworden waren, so ist die erhaltene Erde frei von Eisen; wird sie aber aus gefärbten Hyacinthen oder

Zirconen dargestellt, so fällt Ammoniak gleichzeitig das Eisenoxyd, welches darin in geringen Mengen (bis 2%) vorkommt.

Zur Scheidung des Eisenoxyds sind viele Methoden vorgeschlagen. Aus der von der Kieselsäure abfiltrirten Salzsäure-Lösung krystallisirt beim Verdampfen ein basisches Chlorzirconium aus, welches durch Abwaschen mit Salzsäure und Weingeist und Umkrystallisiren eisenfrei zu erhalten ist (Chevreul, Hermann). Diese Methode dürfte vorzüglich bei Verarbeitung gröfserer Mengen anwendbar sein. — Wird das durch Ammoniak gefällte eisenoxydhaltige Hydrat mit einer Auflösung von Oxalsäure gekocht, so entsteht leichtlöslich oxalsaures Eisenoxyd und unlösliche oxalsaure Zirconerde. Die letztere giebt dann durch Zersetzen mit Kalilauge alkalihaltige Erde, welche in Salzsäure gelöst und durch Ammoniakflüssigkeit gefällt, reines Hydrat liefert (Dubois und Silveira). — Berthier empfiehlt, die eisenhaltige Zirconerdelösung mit einem Gemenge von Ammoniak und Ammoniumsulphhydrat in einem zu verschliefsenden Gefäfse zu fällen, den Niederschlag absetzen zu lassen, die darüber stehende Flüssigkeit — welche von Sulphhydrat gelblich gefärbt sein muss, als Beweis, dass alles vorhandene Eisen in Schwefeleisen umgewandelt ist, — mittelst eines Hebers abzunehmen und das zurückbleibende Gemenge von Schwefeleisen und Zirconerdehydrat mit einer Auflösung von Schwefligsäuregas in Wasser zu übergiefsen, welches das erstere sogleich auflöst (zu schwefligsaurem Eisenoxydul), und weifses Zirconerdehydrat zurücklässt. Die filtrirte Flüssigkeit enthält ein wenig Zirconerde, welche durch Erhitzen ebenfalls gefällt wird. Hermann giebt an, nach diesem Verfahren die Erde nicht frei von Eisen erhalten zu haben; Henneberg, welcher bei der Analyse des Zircons die Scheidung nach demselben bewerkstelligte, erhielt reine Erde; nur der beim Erhitzen gefällte Antheil war kalihaltig und schwefelsäurehaltig (Journal für pract. Chem. Bd. 38. Seite 568). — Kocht man die von der Kieselsäure abfiltrirte Auflösung der eisenhaltigen Zirconerde mit schwefelsaurem Kali, um sie damit zu sättigen, decanthirt man dann die siedend heifse Auflösung von dem ungelösten Salze, so scheidet sich beim Erkalten basisch schwefelsaure Zirconerde eisenfrei aus, als weifser flockiger Niederschlag. Die davon abgegangene Flüssigkeit giebt, wenn sie mit kohlensaurem Kali fast neutralisirt und dann wiederum mit schwefelsaurem Kali gekocht wird, eine neue Menge des basischen Salzes. Das erhaltene Salz schmilzt man mit dem Dop-

pelten Natronhydrat oder digerirt es mit Kalilauge oder Natronlauge, entfernt das Lösliche durch Auswaschen, löst die zurückbleibende Erde in Salzsäure und schlägt sie aus der Lösung mit Ammoniak nieder. — Scheerer zieht die durch Schmelzen von 1 Zircon mit 4 kohlensaurem Natron erhaltene Masse mit Wasser aus; dies löst kieselsaures Natron und kohlensaures Natron, lässt Zirconerde-Natron in Gestalt eines weifsen schweren halb krystallinischen Pulvers ungelöst, von welchem sich das beigemengte Eisenoxyd leicht durch Abschlämmen trennen lässt. Man wäscht das eisenfreie Salz mit Wasser, aber nicht zu lange, weil es sonst das Alkali abgiebt und unlösliche Zirconerde hinterlässt, behandelt es dann mit Salzsäure, mit welcher es sich stark erhitzt, giebt nach dem Erkalten Wasser hinzu, wodurch Auflösung erfolgt und fällt die Lösung mit Ammoniak.

Das auf die eine oder andere Weise durch Fällen mit Ammoniak erhaltene Hydrat der Erde ist weifs, voluminös, etwas gallertartig, hängt sich leicht in Klumpen an die Glaswände. Es trocknet zu gelblichen durchscheinenden glasartigen, rauh anzufühlenden Stücken ein, in welchen, bei 14^0 R. getrocknet, von Hermann 23 Proc. Wasser gefunden worden, was der Formel $Zr_2O_3 + 3\ HO$ entspricht. Berzelius, welcher muthmafslich einen höheren Wärmegrad beim Trocknen anwandte, fand 13 Proc. Wasser, was die Formel: $2\ Zr_2O_3 + 3\ HO$ giebt (Journal für pract. Chem. Bd. 61. S. 80). Beim Erhitzen entweicht das Wasser und bei anfangendem Glühen zeigt sich das Erglimmungs-Phänomen. Die zurückbleibende Erde erscheint als ein weifses rauhes sehr hartes Pulver oder als perlglänzende durchscheinende harte rauhe Klumpen von 4,3 specif. Gew. Nur das aus der Auflösung kalt gefällte Hydrat ist im feuchten Zustande leicht löslich in Säuren, heifs gefällt oder mit heifsem Wasser ausgewaschen wird es nur langsam bei Digestion mit Säuren aufgenommen. Die bis zum Erglimmen erhitzte Erde wird von keiner Säure, mit Ausnahme der concentrirten Schwefelsäure, aufgelöst. Man muss dieselbe fein gepulvert mit einem Gemenge aus gleichen Theilen dieser Säure und Wasser eindampfen, wo Schwefelsäure-Salz zurückbleibt, das sich in heifsem Wasser leicht löst.

Die Zirconerdesalze besitzen, wenn sie löslich in Wasser, einen zusammenziehenden sauren Geschmack; sie entlassen beim Glühen die Säure, wenn diese flüchtig oder zersetzbar ist. Aus den Auflösungen derselben fällt Ammoniak: Hydrat, — Kali ein alkalihaltiges Hydrat, im Uebermaafs nicht auflöslich (Unterschied

von Thonerde, Beryllerde). — Kohlensaure Alkalien fällen Kohlensäure-Salz, welches unter Umständen von einem Uebermaafse derselben gelöst wird. — Oxalsaures und bernsteinsaures Ammoniak fällen oxalsaure und bernsteinsaure Erde; — eine concentrirte Auflösung von schwefelsaurem Kali schlägt kalihaltige basisch schwefelsaure Zirconerde nieder, indem saures schwefelsaures Kali in Lösung bleibt, was sehr charakteristisch für die Zirconerdesalze ist (siehe oben).

Es wurde schon oben gesagt, dass die aus Zirconen und Hyacinthen, auf vorhin beschriebenen Wegen, erhaltene Erde, nach Svanberg, ein Gemenge verschiedener Erden ist. Diese Erden kommen in den Zirconen und Hyacinthen von verschiedenen Fundorten in verschiedenen Mengen vor, worauf schon das abweichende specifische Gewicht derselben deutet. Durch Analysen von Schwefelsäure-Salzen dieser Erde, welche auf verschiedene Weise bereitet worden waren, fand Svanberg das Aequivalent derselben zwischen 938 und 1320 schwankend, für gewisse Fälle aber zwischen 1100 und 1150, wobei vorausgesetzt wurde, dass sämmtliche Erden nach der Formel: R_2O_3 zusammengesetzt seien. Da das jetzt geltende Aequivalent der Zirconerde fast das Mittel zwischen den gefundenen Extremen ist, so müsste dieselbe hiernach etwa gleiche Aequivalente von der Erde mit dem höchsten und der mit dem niedrigsten Aequivalente enthalten, was aber selbst Svanberg nicht glaubt. Vollständige Trennung der Erden von einander ist noch nicht gelungen. Die Erde, welche die Zirconerde in den norwegischen Zirconen begleitet, hat Svanberg Norerde genannt, das Metall derselben Norium oder Nor. Sie kommt auch in den Zirconen aus dem Ilmengebirge vor und in geringen Mengen in den Hyacinthen von Ceylon und Expailly. Ihr Aequivalent ist niedriger als das der Zirconerde, das Oxalsäure-Salz derselben löst sich leicht in Säuren, die Chlorverbindung wird leicht von Salzsäure aufgenommen, das Löslichkeitsverhältniss des Schwefelsäure-Salzes und die Krystallform sind anders (Poggendorff's Annalen. Bd. 65. S. 317; Berzelius, im Jahresberichte. Bd. 25. S. 149, giebt an, die Norerde werde nicht durch schwefelsaures Kali gefällt). In der Erde aus dem Eudialyt fand Svanberg, aufser Ceroxyd und den dasselbe begleitenden Oxyden, zwei Erden von sehr verschiedenem Aequivalentgewichte (annähernd 1556 und 480,5), von denen die eine Aehnlichkeit mit dem Gemische hat, welches man bis vor einiger Zeit für Yttererde hielt. Es ist noch nicht Zeit, in einem Lehrbuche mehr

darüber zu sagen, ich muss auf Poggendorff's Annalen Bd. 66 Seite 309 verweisen.

Schwefelzirconium wird durch Erhitzen des Metalles mit Schwefel unter Wasserstoffgas erhalten. Es ist ein dunkelzimmetbraunes Pulver und wird von den gewöhnlichen Auflösungsmitteln nicht angegriffen. Flusssäure löst es unter Entwickelung von Schwefelwasserstoff und beim Schmelzen mit Kali entsteht Schwefelkalium und Zirconerde.

Zirconiumchlorid: Zr_2Cl_3. — Das Chlorid wird, wie das Aluminiumchlorid, durch Erhitzen eines Gemenges von Zirconerde und Kohle in Chlorgas dargestellt (Seite 327). Auch Zircon, gemengt mit Kohle, auf diese Weise behandelt, giebt das Chlorid, während Chlorkiesel entweicht (Wöhler). Es verdichtet sich in der Röhre zu einer weifsen Salzmasse, welche von Wasser unter heftiger Erhitzung gelöst wird. — Wird diese Lösung verdampft, so entweicht die Hälfte des Chlors als Salzsäure und man erhält, so wie auch durch Auflösen des Zirconerdehydrats in Salzsäure und Abdampfen, Krystalle eines wasserhaltigen basischen Chlorids: $Zr_2Cl_3 + Zr_2O_3 + 27$ aq. (krystallisirte halbsalzsaure Zirconerde, nach Hermann: $2\ Zr_2O_3 + 3\ HCl + 24$ aq.; 42 % Wasser). Die Krystalle sind weifse seidenglänzende, sternförmig gruppirte Prismen, löslich in Wasser und Weingeist (siehe oben Seite 403). Aus dieser Verbindung kann nach Hermann, wie ist nicht angegeben, die Verbindung: $Zr_2Cl_3 + Zr_2O_3 + 3\ HO$ (die hypothetisch trockne halbsalzsaure Zirconerde: $2\ Zr_2O_3 + 3\ HCl$, Hermann; 62,5 % Zirconerde) dargestellt werden, welche von diesem Chemiker zur Ermittelung des Aequivalentes des Zirconiums benutzt wurde. Beim Erhitzen werden die Krystalle des krystallisirten basischen Salzes unter Entweichen von Salzsäure und Wasser, trübe, weifs unlöslich in Wasser, ohne die Form zu verlieren. Die zurückbleibende Verbindung ist: $Zr_2Cl_3 + 2\ Zr_2O_3$, also ein zweifach basisches Chlorid.

Zirconiumbromid ist löslich in Wasser, und in wasserhaltigen Krystallkörnern durch Auflösen des Hydrats der Erde in Bromwasserstoffsäure zu erhalten.

Zirconiumfluorid. Leichtlöslich in Wasser. Die Lösung des Hydrats der Erde in Flusssäure giebt beim Verdampfen, in gelinder Wärme, Krystalle, welche durch Wasser in ein saures lösliches und basisches unlösliches Salz zerfallen (Berzelius). — Mit Fluorkalium bildet das Fluorid zwei Verbindungen. Tröpfelt man eine concentrirte Auflösung von Zirconiumfluorid in eine

Lösung von Fluorkalium, so dass letzteres Salz überschüssig bleibt, so fällt: 2 KaFl + Zr_2Fl_3 nieder; tröpfelt man, umgekehrt, die Lösung von Fluorkalium in die Lösung des Zirconiumchlorids, so dass letzteres überschüssig bleibt, so erhält man: 3 KaFl + 2 Zr_2Fl_3. Beide Verbindungen sind wasserfrei, lassen sich aus heifsen Lösungen krystallisiren, und werden nicht durch Erhitzen zersetzt. Man benutzt sie zur Darstellung des Zirconiums (Berzelius).

Kieselfluorzirconium: 3 Zr_2Fl_3 + 2 $SiFl_3$ ist löslich und wird beim Verdampfen der Lösung in weifsen glänzenden Krystallen erhalten (Berzelius).

Schwefelsaure Zirconerde. Das neutrale Salz: Zr_2O_3 + 3 SO_3 wird erhalten, wenn man die Erde mit nur wenig verdünnter Säure digerirt und den Ueberschuss der letzteren bei einer Temperatur verdampft, welche Glühhitze nicht erreicht. Es löst sich träge in kaltem, schnell in heifsem Wasser, und die Auflösung trocknet zu einer gummiähnlichen Masse ein. In der Glühhitze geht die Säure fort. Enthält die Auflösung des Salzes freie Schwefelsäure, so scheiden sich, in dem Maafse als sie concentrirt wird, Krystalle von wasserhaltigem neutralen Salze aus, welche durch Waschen mit Weingeist von der anhängenden Säure befreit werden können. Auch fällt Weingeist diese Krystalle aus der Auflösung. — Eine concentrirte Auflösung des neutralen Salzes löst Zirconerdehydrat auf, die Auflösung hinterlässt eine gummiähnliche, in wenig Wasser wieder auflösliche Masse, ein basisches Salz, halb schwefelsaure Zirconerde: 2 Zr_2O_3 + 3 SO_3. — Beim Verdünnen dieser Auflösung scheidet sich ein noch basischeres Salz, drittel schwefelsaure Zirconerde: Zr_2O_3, SO_3 als weifses flockiges Pulver aus (Berzelius). — Sättigt man die Auflösung eines Zirconerdesalzes in der Siedhitze mit schwefelsaurem Kali, oder vermischt man die Auflösung jenes Salzes mit einer heifs gesättigten Auflösung dieses Salzes, so entsteht ein Niederschlag, und wird die darüber stehende Flüssigkeit mit kohlensaurem Kali neutralisirt, so kann alle Zirconerde in den Niederschlag gebracht werden. Derselbe ist eine basisch schwefelsaure Zirconerde, nach Berzelius und Hermann, sechstel schwefelsaure Zirconerde: 2 Zr_2O_3 + SO_3 (82 Zirconerde, 18 Schwefelsäure) und bildet sich durch die Neigung der Zirconerde, mit Schwefelsäure ein basisches Salz, und die Neigung des Kalis, mit Schwefelsäure ein saures Salz zu geben. Der Niederschlag enthält stets geringe Mengen von Kali,

welche Berzelius deshalb nicht unwesentlich glaubt, weil derselbe nur durch das Kalisalz, nicht auch durch schwefelsaures Natron hervorgebracht wird. In einer Auflösung von schwefelsaurem Kali ist die Verbindung nicht löslich, in reinem Wasser, also z. B. beim Auswaschen löst sie sich. Wenn sich die Verbindung aus einer Flüssigkeit abscheidet, welche gekocht wurde, oder wenn man die Verbindung mit kochendem Wasser aussüfste, so enthält sie die Zirconerde in einer in Säuren unlöslichen Modification, die „Zirconerde Berzelius". Um sie auflöslich zu machen, muss man die Verbindung mit Aetzkali oder Aetznatron kochen oder schmelzen und die Masse auswaschen, wo dann lösliches Hydrat zurückbleibt. Zweifach schwefelsaures Kali löst die Zirconerde beim Schmelzen zu einem Doppelsalz auf, aus welchem Wasser Kalisalz aufnimmt mit Zurücklassung des beschriebenen unlöslichen Zirconerdesalzes (Berzelius). Schwefelsaures Ammoniak verhält sich gegen Zirconerdelösung ähnlich wie das Kalisalz.

Schwefligsaure Zirconerde. Unlöslicher Niederschlag, etwas in schwefliger Säure löslich, durch Kochen wieder fällbar (Berthier). Vermischt man, nach Hermann, eine Auflösung von Zirconerdesalz mit schwefligsaurem Ammoniak, so entsteht anfänglich ein Niederschlag von basisch schwefligsaurer Zirconerde. Dieser löst sich aber in schwefligsaurem Ammoniak auf, und diese Lösung lässt beim Kochen Zirconerdehydrat fallen. Bemerkenswerth ist, dass Kali die Lösung dieses Doppelsalzes nicht fällt, dass auch Eisen, wenn es darin vorkommt, nicht dadurch geschieden wird, wohl aber auf Zusatz von Schwefelammonium als Schwefeleisen.

Salpetersaure Zirconerde. Eine Auflösung von Zirconerdehydrat in Salpetersäure, worin freie Säure enthalten, giebt beim Verdampfen an der Luft eine krystallinische Salzmasse von neutralem Salz. Durch Erhitzen derselben über 100° C. wird daraus ein basisches, in Wasser und Weingeist lösliches Salz erhalten, und auch die Lösung des neutralen Salzes nimmt noch Hydrat der Erde auf, unter Bildung eines löslichen basischen Salzes. Verdünnt man diese Lösung und erhitzt man zum Sieden, so scheidet sich ein noch basischeres Salz als gelatinöser Niederschlag aus.

Kohlensaure Zirconerde. Tröpfelt man eine Auflösung von kohlensaurem Alkali in die Auflösung eines neutralen Zirconerdesalzes, so zeigt sich anfangs keine Veränderung; auf vermehrten Zusatz findet Aufbrausen von Kohlensäuregas Statt, indem eine auflösliche basische kohlensaure Zirconerde entsteht; setzt man

dann noch mehr hinzu, so entsteht ein Niederschlag von basisch kohlensaurer Zirconerde (sechstel kohlensaure Zirconerde: $2\ Zr_2O_3$, $CO_2 + 6\ HO$, Hermann), welcher sich in einem Uebermaafse des Fällungsmittels vollkommen wieder auflöst. Ist das Zirconerdesalz nicht vollkommen frei von Thonerde, Titansäure u. s. w. so erfolgt die Auflösung nur in sehr geringem Grade. Der Niederschlag von basisch kohlensaurer Zirconerde entlässt die Kohlensäure sehr leicht, schon wenn man ihn feucht mit heifsem Wasser übergiefst, und beim Trocknen in der Wärme.

Phosphorsaure, borsaure, selenigsaure, oxalsaure Zirconerde sind in Wasser unlöslich, daher durch wechselseitige Zersetzung auflöslicher Zirconerdesalze mit auflöslichen Salzen der betreffenden Säuren zu erhalten. Das Oxalsäure-Salz löst sich nicht in Oxalsäure, worauf eine Trennungsmethode der Erde von Eisenoxyd beruht (siehe oben Seite 403).

Kieselsaure Zirconerde. Zircon und Hyacinth sind drittel kieselsaure Zirconerde: $\dddot{\bar{Z}}r\dddot{Si}$. Malakon nennt Scheerer ein mit Zircon in der Krystallform nahe übereinstimmendes Mineral, durch Mangel an Spaltbarkeit, mindere Härte, geringeres specifisches Gewicht und abweichendes Verhalten in der Wärme davon unterschieden. Es wird, nach dem Schlämmen, im ungeglühten Zustande von concentrirter Schwefelsäure zerlegt, giebt beim Erhitzen 3 Proc. Wasser. Es ist entweder: $2\ \dddot{\bar{Z}}r\dddot{Si} + \dot{H}$, oder es ist wie der Zircon: $\dddot{\bar{Z}}r\dddot{Si}$, enthält aber eine andere Modification der Zirconerde. Zircon vielleicht: $_a\dddot{\bar{Z}}r\dddot{Si}$, Malakon: $_b\dddot{\bar{Z}}r\dddot{Si}$. Der Eudialyt, nach Rammelsberg: $2\ \dot{R}^3\dddot{Si}^2 + \dddot{\bar{Z}}r\dddot{Si}^2$, ($\dot{R}$ ist Kalkerde, Natron und Eisenoxydul), bildet mit Säuren eine Gallerte (der Name deutet die Leichtlöslichkeit an), das Ausgeschiedene ist aber nicht reine Kieselsäure, sondern ein Silicat (Rammelsberg). Svanberg hat darin, wie oben gesagt, zwei neue Erden erkannt.

Thorium.

Zeichen: Th. — Atomgewicht oder Aequivalent: 744 (743,86 Berz.) oder 59,5.

Berzelius entdeckte das Oxyd dieses Metalles, die Thorerde, in einem dem Obsidian ähnlichen schwarzen Minerale, jetzt Thorit genannt, welches von Esmark im Jahre 1828 auf der nor-

wegischen Insel Lövön gefunden worden war. Das Metall, welches den Namen von dem alten schwedischen Gotte Thor erhalten hat, wird aus dem Chlorthorium auf dieselbe Weise wie das Aluminium aus dem Aluminiumchlorid abgeschieden (Seite 321). Es ist ein schweres dunkelbleigraues Pulver, das gedrückt metallglänzend wird, dem Aluminium sehr gleicht und sich weder in kaltem noch warmem Wasser oxydirt. An der Luft erhitzt verbrennt es mit stark glänzendem Lichte zu Thorerde. Salpetersäure und Schwefelsäure wirken nur sehr langsam darauf, Salzsäure löst es aber, besonders in der Wärme, rasch auf unter Entwickelung von Wasserstoff. Die Lösungen der ätzenden Alkalien sind ohne Wirkung darauf. Was vom Thorium und dessen Verbindungen bekannt ist, verdanken wir allein Berzelius.

Verbindungen des Thoriums.

Thorerde (Thoriumoxyd). — Formel: ThO. — Atomgewicht oder Aequivalent: 844 oder 67,5. — In 100: Thorium 88,15, Sauerstoff 11,88. —

Die Thorerde ist, aufser in dem eben genannten Thorit, von Wöhler im Pyrochlor und von Karsten im Monazit gefunden worden. Aus dem Thorit, welcher 19 Procent Kieselsäure, 58 Proc. Thonerde, 10 Proc. Kalk, Manganoxyd, Eisenoxyd, Uranoxyd, geringe Mengen von Bleioxyd, Zinnoxyd, Kali und Natron und 10 Proc. Wasser enthält, wird die Erde nach Berzelius auf folgende Weise dargestellt.

Man digerirt das gepulverte Mineral mit Salzsäure, dampft die gallertartige Masse im Wasserbade ein, behandelt den Rückstand mit angesäuertem Wasser, filtrirt, um die Kieselsäure zu trennen, leitet durch die Flüssigkeit Schwefelwasserstoffgas, um das Blei und Zinn fortzuschaffen, filtrirt und fällt durch Ammoniak eine, Eisen, Mangan und Uran enthaltende Thorerde. Der feuchte Niederschlag wird in verdünnter Schwefelsäure gelöst und die Auflösung in der Wärme eingedampft, bis nur wenig Flüssigkeit übrig ist. Bei diesem Abdampfen scheidet sich eine weifse lockere Masse in Menge aus, welche neutrale schwefelsaure Thonerde mit einem bestimmten Wassergehalte ist. Diese hat nämlich die Eigenschaft, in heifsem und besonders in kochendem Wasser sehr wenig löslich zu sein. Die saure Flüssigkeit wird von dem ausgeschiedenen Salze abgegossen, letzteres auf einem Filter aus-

gewaschen, dann getrocknet und geglüht, wobei reine Thorerde zurückbleibt. Um die in der sauren Flüssigkeit und in dem Waschwasser noch enthaltene Thorerde zu erhalten, werden dieselben eingedampft, mit kohlensaurem Kali neutralisirt und dann mit einer siedend heifsen gesättigten Auflösung von schwefelsaurem Kali vermischt, wonach beim Erkalten ein Doppelsalz, schwefelsaures Thorerde-Kali, krystallisirt, welches in einer concentrirten Auflösung von schwefelsaurem Kali ganz unlöslich ist. Mit einer solchen abgewaschen, wird es in warmem Wasser gelöst und die Lösung mit Ammoniak gefällt. Der erhaltene Niederschlag giebt geglüht Thorerde, welche durch eine Spur von Manganoxyd gelblich gefärbt ist.

Die Thorerde ist weifs und besitzt das hohe specifische Gewicht von 9,402. Wie oben angegeben, hält sie Berzelius nach der Formel: RO zusammengesetzt. Mit Wasser bildet sie ein, durch Fällen der Lösung eines ihrer Salze mittelst Ammoniak zu erhaltendes, Hydrat, welches beim Trocknen an der Luft Kohlensäure anzieht, sich im feuchten Zustande leicht, getrocknet schwierig in Säuren auflöst. Die geglühte Erde wird nur, wenn man verdünnte Schwefelsäure darüber abdampft, in eine lösliche Salzmasse verwandelt. Aetzende und kohlensaure Alkalien lösen die Erde nicht und sie wird auch durch Schmelzen mit denselben nicht löslich in Säuren.

Die Thorerdesalze sind ungefärbt, wenn die Säure farblos; die auflöslichen schmecken etwas zusammenziehend. Sie entlassen die Säure beim Glühen noch leichter als die Zirconerdesalze. Aus ihren Auflösungen fällen Alkalien Thorerdehydrat, im Uebermaafs unlöslich; kohlensaure Alkalien fällen kohlensaure Thorerde, welche von einem Uebermaafse in der Kälte gelöst wird. Ammoniak fällt eine solche Auflösung nicht, wie es bei der Zirconerde der Fall ist. Phosphorsaure und oxalsaure Alkalien, so wie Blutlaugensalz erzeugen in der Auflösung der Salze weifse Niederschläge, und Krystalle von schwefelsaurem Kali scheiden allmälig schwefelsaures Thonerde-Kali aus, welches in Wasser löslich ist.

Die Thorerde gleicht der Yttererde sehr, unterscheidet sich aber von derselben durch das, oben und weiter unten angegebene, eigenthümliche Verhalten ihres Schwefelsäure-Salzes in der Wärme und dadurch, dass dies Salz mit schwefelsaurem Kali ein Doppelsalz bildet, welches in einer gesättigten Lösung von schwefelsaurem Kali unlöslich ist (wodurch sie sich an das Lanthanoxy-

dul schliefst). Von der Thonerde und Beryllerde ist sie durch die Unlöslichkeit ihres Hydrats in Kali unterschieden; von der Zirconerde dadurch, dass ihre Salze durch Blutlaugensalz stark weifs gefällt werden. Auch ist das schwefelsaure Zirconerde-Kali, einmal niedergeschlagen, in reinem Wasser gröfstentheils unlöslich, während dagegen das Thorerde-Doppelsalz in reinem Wasser vollkommen auflöslich ist (siehe oben).

Schwefelthorium. Thorium verbrennt, in Schwefeldampf erhitzt, zu einem dunkelgelben Sulphuret, welches von den Säuren wenig angegriffen, von Königswasser in schwefelsaure Thorerde verwandelt wird.

Phosphorthorium. Wie das Sulphuret zu erhalten. Dunkelgrau, metallglänzend, verbrennt, an der Luft erhitzt, zu phosphorsaurer Thorerde.

Chlorthorium: ThCl. Das Chlorid wird wie das Aluminiumchlorid dargestellt. Es bildet ein halbgeschmolzenes krystallinisches Sublimat, welches beim Umsublimiren glänzende Krystalle giebt. An der Luft zerfliefst es und im Wasser löst es sich unter starker Erhitzung. Die Lösung trübt sich beim Kochen nicht, entlässt beim Verdampfen Salzsäure und es bleibt beim Erhitzen des Rückstandes Thorerde. Durch Auflösen von Thorerdehydrat in überschüssiger Salzsäure und Abdampfen dieser Lösung resultirt eine strahlig krystallinische Masse von wasserhaltigem Salze. Diese löst sich in salzsäurehaltigem Wasser weniger als in reinem Wasser; auch von Alkohol wird sie gelöst. Die Flüchtigkeit des Chlorthoriums lässt die Vermuthung zu, dass die Thorerde nach der Formel: R_2O_3 zusammengesetzt sei; oder ist vielleicht die Thorerde ein Gemenge verschiedener Erden, welche theils flüchtige, theils nicht flüchtige Chlorverbindungen geben? Mit Chlorkalium giebt das Chlorthorium ein krystallisirbares, in Wasser sehr leicht, auch in Alkohol lösliches Doppelsalz, welches, durch Erhitzen in Salzsäuregas, wasserfrei dargestellt werden kann. Man kann es zur Bereitung des Thoriums benutzen.

Bromthorium. Feuchtes Thorerdehydrat, löst sich leicht in Bromwasserstoffsäure; die Auflösung giebt beim freiwilligen Verdampfen eine weifse gummiähnliche Masse.

Fluorthorium. In Wasser und Flusssäure unlösliches Pulver, das durch Glühen nicht zersetzt wird. Man erhält es durch Uebergiefsen des feuchten Thorerdehydrats mit Flusssäure. Das Verhalten entspricht der Formel: ThFl, woraus sich für die

Thorerde die Formel: ThO ergiebt. — Mit Fluorkalium bildet es ein unlösliches Doppelsalz, das sich auf Zusatz von Flusssäure zu einer gemengten Lösung eines Kali- und eines Thorerde-Salzes ausscheidet.

Schwefelsaure Thorerde: ThO, SO_3. — Eine Auflösung von Thorerde in Schwefelsäure mit etwas freier Säure giebt, wenn man sie unterhalb + 15° C. verdunsten lässt, rhomboëdrische Krystalle, welche 5 Aeq. Wasser (29,5 %) enthalten und welche sich auffallend langsam im Wasser lösen. Oberhalb der genannten Temperatur werden sie milchweifs, indem sie 3 Aeq. Wasser verlieren, und bei 60° C. gehen auch diese weg. Das Salz mit 2 Aeq. Wasser (14⅓ Proc.) ist im Wasser sehr wenig löslich; verdampft man daher kalt bereitete Lösungen von schwefelsaurer Thorerde, welche das Salz mit 5 Aeq. Wasser enthalten, in der Wärme, so scheidet sich dasselbe aus und kann dann mit siedendem Wasser ausgewaschen werden, ohne sich bedeutend zu lösen. Mit kaltem Wasser übergossen wird es gelöst, indem sich das lösliche Salz mit 5 Aeq. Wasser bildet; daher klärt sich auch eine beim Erhitzen getrübte Lösung beim Erkalten. Schwefelsaures Ceroxydul und Lanthanoxydul verhalten sich ähnlich. Erhitzt man die Krystalle unter Wasser, so werden sie milchweifs, umgeben sich mit einer weifsen Wolke des Salzes mit 2 Aeq. Wasser, welche beim Erkalten wieder verschwindet. Alkohol schlägt aus der Auflösung der schwefelsauren Thorerde in der Kälte das Salz mit 5 Aeq. Wasser, in der Wärme das Salz mit 2 Aeq. Wasser nieder. In der Glühhitze entlässt die schwefelsaure Thorerde die Säure, wie es die Salze der Basen: R_2O_3 thun, auch bildet die Thorerde mit Schwefelsäure basische Salze.

Schwefelsaure Kali-Thonerde: KaO, SO_3 + ThO, SO_3. Man erhält das Doppelsalz am besten, wenn man eine Krystallrinde von schwefelsaurem Kali in eine Auflösung von schwefelsaurer Thonerde hängt. Die Flüssigkeit trübt sich allmälig und das Doppelsalz scheidet sich als krystallinisches Pulver an den Wänden des Gefäfses aus. Soll die Thorerde vollständig gefällt werden, so muss man die Auflösung der schwefelsauren Thorerde mit einer kochenden Auflösung von schwefelsaurem Kali in solcher Menge vermischen, dass beim Erkalten überschüssiges schwefelsaures Kali auskrystallisirt, dann enthält die Mutterlauge keine Thorerde mehr. Das Doppelsalz ist in Wasser leicht löslich, besonders in kochendem, und krystallisirt aus der heifsen Lösung. In Alkohol ist es nicht löslich. Es enthält 4,4 Proc. Wasser.

Salpetersaure Thorerde ist in Wasser und Alkohol löslich. Die wässerige Lösung, über Schwefelsäure, verdampft giebt eine krystallinische Masse. Sie bildet mit salpetersaurem Kali ein Doppelsalz von gleicher Löslichkeit.

Kohlensaure Thorerde. Kohlensaure Alkalien fällen aus Thorerdesalzlösungen unter Entweichen von Kohlensäure ein basisches Salz, das sich in kohlensäurehaltigem Wasser nicht löst, aber im Uebermaafs des Fällungsmittels löslich ist.

Phosphorsaure und borsaure Thorerde sind unlösliche Niederschläge.

Yttrium, Terbium, Erbium.

(Gadoliniterdemetalle.)

Im Jahre 1794 erkannte Gadolin in einem schwarzen Minerale von Ytterby in Schweden, das den Namen Ytterbit führte, jetzt aber Gadolinit genannt wird, eine neue Erde, welche in manchen Stücken mit der Alaunerde, in anderen hingegen mit der Kalkerde übereinstimmte. Eckeberg bestätigte 1797, durch eine neue Analyse des Minerals, die Existenz dieser neuen Erde und nannte sie Yttererde. Das Resultat der Analyse war: 25 Kieselerde, 18 Eisenoxyd, 4,5 Thonerde, 47,5 Yttererde. Später, nachdem auch Klaproth und Vauquelin sich mit dem Gegenstande beschäftigt hatten, theilte Eckeberg die Resultate wiederholter Untersuchungen mit, welche darthaten, dass in dem Gadolinit und in der früher daraus dargestellten Yttererde noch Beryllerde enthalten sei und zwar im Gadolinit 4,5 Proc. davon. 1819 erkannte Berzelius das Vorhandensein von Ceroxyd in der Yttererde aus Gadolinit, und nach der Entdeckung des Lanthans durch Mosander zeigte sich 1841, dass dies Ceroxyd zum grofsen Theile aus Lanthanoxydul bestand. Im Jahre 1842 machte Scheerer darauf aufmerksam, dass das Verhalten der cer- und lanthanfreien Yttererde beim Glühen, auf das Vorkommen eines höher oxydirbaren Oxyds deute, und bei den Versuchen, welche Mosander 1843 in dieser Hinsicht anstellte, ergab sich, dass die Erde in ein gelbes Oxyd und zwei ungefärbte Erden zerlegt werden kann, jedoch unvollkommen. Das gelbe Oxyd nannte Mosander Erbinoxyd oder Erbinerde, von den beiden Erden gab er der schwächer basischen den Namen Terbinerde, während

er der stärker basischen den Namen Yttererde liefs (Journal für praktische Chemie. Bd. 30. S. 288). So hat sich denn im Laufe der Zeit gezeigt, dass die von Gadolin entdeckte Erde ein Gemenge war von nicht weniger als sechs verschiedenen Erden und Oxyden, nämlich von Beryllerde, Lanthanerde, Ceroxydul, Yttererde, Erbinoxyd und Terbinerde. Möglich und wahrscheinlich, dass auch Didymoxyd darin enthalten.

Nach der neuesten Untersuchung von Scheerer besteht der Gadolonit von Hitteroen aus 25,6 Kieselsäure, 45 Yttererde (mit Terbinerde und Erbinoxyd, nach Mosander), 12 Eisenoxydul, 6,3 Lanthanoxydul (und Ceroxydul), 10,2 Beryllerde, 0,2 Kalkerde. In dem glasigen Gadolinit von Ytterby fand Berlin 25 Kieselsäure, 45 — 50 Ytterde (mit Terbinerde und Erbinoxyd, nach Mosander), 6 — 8 Cer- und Lanthanoxydul, 14 — 20 Eisenoxydul und geringe Mengen von Kalk, Magnesia, Thonerde, Kali und Natron. H. Rose hat aber später dargethan, dass auch in diesem Gadolinit Beryllerde vorkomme (Pogg. Ann. Bd. 59. S. 101). Aufser im Gadolinit kommt die Yttererde und die sie begleitenden, von Mosander entdeckten Erden, noch im Orthit vor (als Silicat), ferner im Yttrotantalit (als Tantalsäure-Salz neben tantalsaurem Kalk und Eisenoxydul und neben Wolframsäure und Uranoxyd), im Yttrocerit (Fluorverbindung von Yttrium, Cerium und Calcium), und endlich als kohlensaure und phosphorsaure Yttererde.

Da, wie schon vorhin gesagt wurde, eine vollständige Scheidung der Yttererde, Erbinerde und Terbinerde noch nicht gelungen ist, so sind natürlich die Eigenschaften, welche diese Erden und ihre Verbindungen in vollkommen reinem Zustande zeigen, noch nicht bekannt. Die Eigenschaften, welche man vor dem Jahre 1843 der Yttererde zuschrieb, kommen dem Gemenge der drei Erden zu, wie es aus den Gadoliniten erhalten wird, und in manchen Fällen auch einer beryllerdehaltigen Erde, da man, gestützt auf Berlin's Untersuchungen, in dem Gadolinit von Ytterby keine Beryllerde enthalten glaubte, also auf deren Scheidung keine Rücksicht nahm, und da auch noch unbekannt war, dass sich die Beryllerde der Yttererde nicht unter allen Umständen durch Kali entziehen lasse, was erst in dem genannten Jahre durch H. Rose dargethan wurde. Es leuchtet ein, dass das Gemengtsein der aus dem Gadolinite abgeschiedenen Erde nur deshalb so lange Zeit verborgen bleiben konnte, weil die drei Erden, welche, wie wir jetzt wissen, die Gemengtheile bilden, sich in den

meisten Beziehungen auf ganz gleiche Weise verhalten, wie es auch bei Lanthanoxydul, Ceroxydul und einigen anderen Oxyden stattfindet. Die Angabe der Eigenschaften und des Verhaltens des Gemenges der drei Erden schliefst deshalb in den meisten Fällen auch die Angabe der Eigenschaften und des Verhaltens jeder einzelnen dieser Erden ein und ist aus diesem Grunde von Interesse. Ich will in dem Folgenden das Gemenge dieser drei Erden mit dem Namen Gadoliniterde belegen, theils der Kürze wegen, theils weil mir es nicht zweckmäfsig scheint, den Namen Yttererde sowohl für das ganze Gemenge, also auch für einen Gemengtheil zu gebrauchen.

Zur Darstellung der Gadoliniterde aus dem Gadolinit verfährt man, nach Berzelius, auf folgende Weise. Man kocht das fein gepulverte Mineral mit Königswasser, bis das Ungelöste farblos geworden ist, verdampft im Wasserbade zur Trockne, um die Kieselsäure unlöslich zu machen und zieht die trockene Masse mit Wasser aus. In die erhaltene Lösung tropft man oxalsaures Ammoniak, so lange dadurch ein Niederschlag hervorgebracht wird; dieser besteht aus oxalsaurer Gadoliniterde, Ceroxyd und Lanthanoxyd, verunreinigt mit oxalsaurem Manganoxydul und einer Spur oxalsaurer Kalkerde; Beryllerde und Eisenoxyd bleiben in der Flüssigkeit, da deren Oxalsäure-Salze leicht löslich sind. Durch Glühen zerstört man die Oxalsäure in dem Niederschlage, die zurückbleibende Erde löst man dann in wenig Salzsäure auf. Die erhaltene Auflösung verdünnt man mit einer gesättigten Lösung von schwefelsaurem Kali, die man in einiger Menge zugiebt, wodurch gewöhnlich ein weifser Niederschlag entsteht, dann legt man eine Kruste von schwefelsaurem Kali hinein, welche bis an die Oberfläche der Lösung reichen muss, damit die Flüssigkeit vollständig damit gesättigt werde. Es werden hierdurch Doppelsalze von schwefelsaurem Kali mit schwefelsaurem Ceroxyd und Lanthanoxyd ausgeschieden, welche zwar in Wasser löslich, aber in einer gesättigten Lösung von schwefelsaurem Kali ganz unlöslich sind. Man trennt die Doppelsalze durch Filtriren und wäscht sie mit einer Lösung von schwefelsaurem Kali aus. Die abgegangene Flüssigkeit wird nun entweder durch Aetzkali oder durch oxalsaures Kali niedergeschlagen; im ersten Falle erhält man ein gelatinöses Hydrat, das sich schwierig aussüfsen lässt, im letzten Falle ein schweres leicht auszuwaschendes Doppelsalz von oxalsaurem Kali und oxalsaurer Gadoliniterde, aus welchem Wasser nach dem Glühen kohlensaures Kali löst mit Zurücklassung einer

Erde, welche nur noch Manganoxyd und Kalkerde enthält. Um diese zu scheiden, wird sie in Salpetersäure gelöst, die Lösung zur Trockne verdampft und das Salz in der Sandbadhitze geschmolzen, bis das Mangansalz durch die Hitze zersetzt ist. Man übergiefst es dann mit dem 4 bis 5fachen Volumen Wasser, wobei eine schwarze Masse ungelöst bleibt, und filtrirt. Das Filtrat ist frei von Mangan, aber das Aussüfswasser wird manganhaltig, man muss dies deshalb für sich sammeln. Die manganfreie Lösung vermischt man nun mit Aetzammoniakflüssigkeit, rührt tüchtig durch, verdünnt mit Wasser und filtrirt. Hydratische Gadoliniterde bleibt auf dem Filter, der Kalk bleibt in der Flüssigkeit gelöst (Berzelius' Lehrbuch).

Das auf diese Weise durch Ammoniak gefällte Hydrat der Gadoliniterde ist voluminös durchscheinend, schwierig auszuwaschen. Es zieht beim Waschen und Trocknen begierig Kohlensäure an, löst sich leicht in Säuren, ist unlöslich in ätzenden Alkalien, auflöslich aber in kohlensauren Alkalien, besonders kohlensaurem Ammoniak, aus welcher Lösung sich aber bald ein Doppelsalz abzuscheiden beginnt, das nun völlig unlöslich in der Flüssigkeit ist. Wird das Hydrat in Wasser gerührt und Chlorgas durch die Flüssigkeit geleitet, so erfolgt vollständige Auflösung.

Die durch Glühen des Hydrats oder des Oxalsäure-Salzes erhaltene Erde ist blassgelb. Sie besitzt, nach Eckeberg, das bedeutende specifische Gewicht 4,842. Auf feuchtes Lackmuspapier gelegt, macht sie dasselbe blau. Aus der Luft zieht sie allmälig Kohlensäure an. Sie wird von Säuren, selbst verdünnten, besonders beim Erwärmen, leicht aufgelöst, und löst sich auch in einer siedenden Auflösung von kohlensaurem Natron, aus welcher Lösung sich aber nach einigen Tagen der gröfste Theil als ein Doppelsalz ausscheidet.

Die Gadoliniterde ist eine starke Base, wie sich schon aus den mitgetheilten Eigenschaften ergiebt. Das Salpetersäure- und Schwefelsäure-Salz, so wie das Chlorür sind löslich, das Kohlensäure-, Phosphorsäure- und Oxalsäure-Salz sind unlöslich in Wasser. Die löslichen Salze krystallisiren gut und besitzen einen süfsen zusammenziehenden Geschmack. Mehrere der Salze sind durch eine röthliche Farbe ausgezeichnet. Aus den Lösungen derselben fällen ätzende Alkalien Hydrat der Erde (aus der Lösung des Schwefelsäure-Salzes aber schwefelsäurehaltiges). Der durch Aetzkali entstandene Niederschlag ist, wie der durch Ammoniak erzeugte, im Uebermaafs völlig unlöslich, was die Erde von der Beryllerde und

Thonerde unterscheidet. Kommt gleichzeitig Beryllerde vor, so wird dieselbe dem Niederschlage durch Aetzkali nicht oder doch nur theilweise entzogen, was Ursache war, dass die Beryllerde in der aus dem Gadolinit von Ytterby früher dargestellten Gadoliniterde nicht erkannt wurde (H. Rose). Kohlensaure Alkalien fällen aus den Lösungen Kohlensäure-Salz, im Uebermaafs, besonders von kohlensaurem Ammoniak, löslich. Aus der so entstandenen Lösung scheidet sich aber, wie schon oben gesagt, oft sehr schnell ein unlösliches Doppelsalz ab, so dass nach einigen Stunden nur sehr wenig von der Erde in der Flüssigkeit gefunden wird. Daraus erklären sich die widersprechenden Angaben einiger Chemiker, dass die Gadoliniterde sich bald sehr leicht, bald sehr schwierig in kohlensaurem Ammoniak löse. Blutlaugensalz fällt die Lösungen weifs, wodurch sich die Erde den schweren Metalloxyden anschliefst. Schwefelwasserstoff-Ammoniak bewirkt einen Niederschlag von Hydrat. Schwefelsaures Kali fällt aus concentrirten Lösungen nach einiger Zeit ein Doppelsalz, das sich in Wasser und selbst in einer gesättigten Auflösung von schwefelsaurem Kali löst.

Die stark basischen Eigenschaften der Erde, so wie der Umstand, dass das Chlorür nicht flüchtig, und das Fluorür unlöslich ist, sprechen für die Formel: RO. Berzelius fand das Aequivalent der aus dem Gadolinit abgeschiedenen Erde 502,5 oder 40,2, wonach in 100 derselben enthalten sind: Radical 80,1, Sauerstoff 19,9. Da Berlin die Zusammensetzung mehrerer Salze und H. Rose das Schwefelsäure-Salz und das Chlorür diesem Aequivalente entsprechend zusammengesetzt fanden, so muss man annehmen, dass die Gadoliniterde aus dem Gadolinit die Gemengtheile: Yttererde, Terbinerde und Erbinoxyd in sehr constantem Verhältnisse enthalte.

In dem Folgenden sind, nach Mosander (Journal für pract. Chem. Bd. 30. S. 290, und Berzelius' Lehrbuch. II. S. 177), die Verfahrungsweisen mitgetheilt, durch welche zu erkennen, dass die Gadoliniterde ein Gemenge von mindestens drei Erden ist, und durch welche eine, jedoch nur unvollständige, Trennung derselben bewerkstelligt werden kann. Wenn man eine Auflösung der Erde in Salpetersäure durch kleine Portionen Ammoniakflüssigkeit fractionirt fällt, so dass immer nur jedesmal etwa $1/_{10}$ oder $1/_{12}$ der Erde niedergeschlagen wird, so erhält man Niederschläge von abweichendem Verhalten. Der erste Niederschlag hinterlässt nach dem Glühen eine tiefgelbe Erde, der zweite Niederschlag ist etwas

heller, der dritte noch heller u. s. f. In dem Maafse, als sich die gelbe Farbe verliert, beginnen aber die Niederschläge, während des Trocknens, sich ins Rothe zu ziehen, was aber allmälig wieder aufhört, so dass endlich Niederschläge entstehen, welche beim Trocknen nicht mehr sichtbar roth werden und welche beim Glühen eine weifse Erde zurücklassen, auch dabei nicht rothe salpetrige Dämpfe ausgeben, also Hydrate sind, während die früher entstandenen, weil sie basische Salze sind, solche Dämpfe entwickeln. Löst man die am meisten gelben Niederschläge wiederum in Salpetersäure und nimmt man auf oben beschriebene Weise wiederum eine fractionirte Fällung vor, so bekommt man zuerst Niederschläge, welche dunkelgelb sind, während die späteren heller werden. Durch so fortgesetzte fractionirte Fällungen der Auflösungen der Niederschläge von ziemlich gleicher Färbung gelingt es, die Erden aus dem Gadolinite bis zu einem gewissen Grade, aber niemals vollständig, zu zerlegen, in eine dunkelgelbe Erde, deren basisches Salz beim Trocknen gelb wird, in eine farblose, aber immer durch die vorhergehende bedeutend verunreinigte Erde, deren basisches Salz beim Trocknen einen Stich ins Röthliche bekommt, und endlich in eine farblose Erde, welche kein basisches Salz giebt, sondern als Hydrat niederfällt, das beim Glühen eine farblose Erde hinterlässt. Dieser letzten Erde, der am stärksten basischen, hat Mosander den Namen Yttererde vorbehalten, welcher früher dem Gemenge gegeben wurde; die durch das Ammoniak zuerst gefällte gelbe Erde, also die schwächste Base, ist von ihm Erbinerde oder Erbinoxyd (Erbiumoxyd) genannt worden, die mittlere aber Terbinerde (Terbiumoxyd). Diese Benennungen sind wie der Name Yttererde aus Buchstaben des Wortes Ytterby gebildet.

Damit die Scheidung auf angegebene Weise gelinge, sind die folgenden Handgriffe zu befolgen. Die Lösung muss frei sein von Eisen und Uran u. a.; man fällt daher zweckmäfsig zuerst mit einer schwachen Auflösung von Schwefelwasserstoffammoniak und wendet erst, wenn der Niederschlag nicht mehr grünlich ist, Aetzammoniak an. Die Lösung darf nicht zu concentrirt und nicht zu verdünnt sein; der Niederschlag muss lange Zeit mit der Flüssigkeit umgeschüttelt werden, damit der von den stärkeren Basen im ersten Augenblicke mitgefällte Antheil sich wieder auflöse. Die anfangs niederfallenden basischen Salze sind sehr gelatinös, man macht sie durch Auflösen von etwas salpetersaurem Ammoniak in der Flüssigkeit dichter, so dass sie sich leichter auswaschen

lassen. Kommt in der Lösung Beryllerde vor, so fällt diese auf Zusatz von Ammoniak zuerst nieder, was anzeigt, dass diese Erde eine schwächere Base ist als die Gadoliniterde.

Auf ähnliche Weise, wie durch fractionirte Fällung der Salpetersäure-Lösung mittelst Ammoniaks, lässt sich, nach Mosander, noch besser eine Scheidung durch fractionirte Fällung mittelst oxalsauren Kalis bewerkstelligen. Man tröpfelt in eine, durch etwas Säure sauer gemachte, Lösung von einem Gadoliniterdesalze unter stetem Umrührem eine Lösung von zweifach oxalsaurem Kali so lange, bis eine permanente Fällung eintritt. Dann lässt man in Ruhe so lange, als noch Vermehrung des Niederschlages stattfindet, worauf man filtrirt. Das Filtrat wird von Neuem mit etwas oxalsaurem Kali versetzt, damit eine gleiche Menge des Niederschlags sich absetze u. s. f. Man erhält so Niederschläge, von denen die ersten sehr krystallinisch und röthlich, die letzten mehr pulverig und farblos sind. Der erste Niederschlag hinterlässt beim Glühen eine dunkelgelbe Erde, er enthält das meiste Erbiumoxyd, die folgenden geben eine immer blässere Erde, in welcher die Terbinerde überwiegend enthalten ist, die letzteren endlich eine völlig farblose Erde, welche Yttererde gemengt mit Terbinerde ist. Wird ein Gemenge der Oxalsäure-Salze der drei Basen mit einer sehr verdünnten Säure behandelt, so löst sich zuerst vorzugsweise das Yttererdesalz, später das Terbinerdesalz, und der Rückstand besteht dann hauptsächlich aus dem Erbiumoxydsalze; hat man auf diese Weise das Yttererdesalz entfernt, glüht man hierauf das zurückbleibende Salz, und löst man dann das so erhaltene Gemenge von Erbinoxyd und Terbinerde in Salpetersäure, so fällt beim Sättigen dieser, nicht zu verdünnten, Lösung mit gepulvertem schwefelsauren Kali ein Doppelsalz von schwefelsaurem Kali und schwefelsaurem Erbiumoxyd nieder, während das analoge Doppelsalz mit schwefelsaurer Terbinerde in der Flüssigkeit gelöst bleibt. Aus dem gefällten Doppelsalze wird, nachdem es in Wasser gelöst, das Erbiumoxyd durch Aetzkali niedergeschlagen. Fällt man mit oxalsaurem Kali, so erhält man ein Doppelsalz von oxalsaurem Erbiumoxyd und oxalsaurem Kali, welches beim Glühen ein Gemenge von Oxyd und kohlensaurem Kali hinterlässt. Aus der terbinerdehaltigen Flüssigkeit kann die Terbinerde auf gleiche Weise gefällt werden.

Die auf die eine oder andere Weise, so gut es angeht, von einander getrennten Basen zeigen die folgenden Eigenschaften. Die Yttererde ist farblos, nach dem Glühen milchweifs, erhitzt

sich stark mit Säuren und löst sich darin leicht. Sie giebt ein farbloses Schwefelsäure-Salz von süfsem nachher zusammenziehendem Geschmack. Das Erbiumoxyd (die Erbinerde), wie es durch Glühen des basischen Salpetersäure-Salzes oder des Hydrats erhalten worden, ist dunkelorangegelb, aus dem Oxalsäure-Salze oder dem neutralen Salpetersäure-Salze dargestellt ist es blässer, weil es feiner zertheilt. Durch Erhitzen iu einem Strome Wasserstoffgas verliert es die gelbe Farbe, unter unbedeutendem Gewichtsverluste, dieselbe kehrt aber beim Erhitzen an der Luft wieder zurück. Dies deutet auf verschiedene Oxydationsstufen des Erbiums. Von diesem gelben Oxyde rührt die gelbliche Farbe der Erde her, welche vor Mosander's Entdeckung für reine Yttererde gehalten wurde, und wenn Einige glaubten, eine farblose Yttererde erhalten zu haben, so war diese wahrscheinlich Beryllerde (Mosander). In Salzsäure löst sich das gefärbte Oxyd, ohne dass Entwickelung von Chlor zu bemerken. Das Schwefelsäure-Salz desselben ist farblos, schmeckt süfs. Die Terbinerde, als die zwischen den beiden genannten stehende Base, kann, wie leicht zu erachten, am wenigsten frei von diesen erhalten werden. Sie scheint farblos zu sein wie die Yttererde. Ihre Salze schmecken süfs, zusammenziehend, und zeigen in fester Form eine röthliche Färbung.

Die Chlorüre der drei Erden sind nicht flüchtig, wie man früher glaubte. H. Rose erkannte dies, als er ein Gemenge von Gadoliniterde und Kohle in einem Strome Chlorgas erhitzte, wonach das entstandene Chlorür aus der kohligen Masse mit Wasser ausgezogen werden konnte. Wenn bei dieser Behandlung mit Chlorgas ein flüchtiges Chlorid auftrat, so war dies Berylliumchlorid von einem Gehalte der Erde an Beryllerde herrührend, welche, wie H. Rose ebenfalls gezeigt hat, durch Kali nicht entzogen werden kann. Was man früher also für flüchtiges Chloryttrium hielt, war Berylliumchlorid, und das Metall, was man daraus mittelst Kalium abschied, war also nicht Yttrium, sondern Beryllium. Die Nichtflüchtigkeit der Chlorüre lässt auf die Formel: RCl schliefsen. Durch Auflösen der Erde in Salzsäure und Abdampfen erhält man ein wasserhaltiges zerfliefsliches Salz in Nadeln krystallisirt.

Durch Auflösen der Erde in den Wasserstoffsäuren von Brom, Jod und Rhodan und Verdunsten der Auflösungen werden resp. das Bromür, Jodür und Rhodanür als zerfliefsliche Salzmassen erhalten.

Die Fluorüre sind unlöslich in Wasser und einem Ueberschusse von Fluorwasserstoffsäure, was für die Formel: RFl spricht. Auch die Kieselfluorverbindungen sind unlöslich in Wasser, aber auflöslich im Ueberschusse der Säure.

Die Schwefelsäure-Salze krystallisiren. Sie sind ausgezeichnet durch die Langsamkeit, mit welcher sie sich, selbst in warmem Wasser, lösen. Die gesättigte Auflösung enthält nur etwa $\frac{1}{45}$ bis $\frac{1}{30}$ vom Salz. Ueberschuss an Säure vermindert die Löslichkeit und befördert die Krystallisation. In hoher Temperatur entlassen sie die Säure. Das Yttererdesalz ist farblos und hält sich wochenlang, ohne zu verwittern; auch bei 80° C. bleiben die Krystalle noch durchsichtig, aber in höherer Temperatur werden sie, unter Verlust von Wasser, milchweifs. Das Terbinerdesalz bildet gröfsere Krystalle von röthlicher Farbe, die äufserst leicht verwittern und milchweifs werden. Das Erbiumoxydsalz ist farblos und verwittert nicht.

Mit schwefelsaurem Kali bilden die Schwefelsäure-Salze der Erden Doppelsalze. Sie lösen sich alle in Wasser und sind selbst in einer gesättigten Auflösung von schwefelsaurem Kali nicht unlöslich, wodurch sie sich von den entsprechenden Doppelsalzen des Ceroxyduls, Lanthanoxyds u. s. w. unterscheiden. Das Doppelsalz des Erbiumoxyds ist in der Lösung von schwefelsaurem Kali am wenigsten löslich, was eine Methode der Scheidung des Erbiumoxyds und der Terbinerde begründet (siehe oben).

Das Unterschwefelsäure-Salz der Erden ist auflöslich und krystallisirbar, das Schwefligsäure-Salz ist unlöslich.

Salpetersaure Yttererde ist äufserst zerfliefslich; salpetersaure Terbinerde, deren Auflösung blassroth ist, bildet eine strahlig krystallinische Masse, die sich an der Luft nicht verändert. Salpetersaures Erbiumoxyd ist ebenfalls luftbeständig, meistens farblos, bisweilen etwas röthlich, die Auflösung ist farblos.

Die Kohlensäure-Salze der Erden sind unlöslich in Wasser, auflöslich in einem Uebermaafse von kohlensauren Alkalien und in Salmiak enthaltenden Flüssigkeiten. Aus der Auflösung des Kohlensäure-Salzes in kohlensaurem Ammoniak scheidet sich, wie schon oben gesagt, in kürzerer oder längerer Zeit ein Doppelsalz in Krystallen ab, das ganz unlöslich in der Flüssigkeit ist. Auch mit den anderen kohlensauren Alkalien entstehen auf ähnliche Weise Doppelsalze.

Die Phosphorsäure-Salze und Borsäure-Salze sind unlöslich in Wasser, und fallen als weifser gelatinöser Niederschlag nieder.

Die Bromsäure- und Jodsäure-Salze sind schwer löslich.

IV. Metalle, welche zwischen den Erdmetallen und Erzmetallen stehen.

Cer. Lanthan. Didym.

(Ceritmetalle).

Im Jahre 1803 entdeckten gleichzeitig Klaproth und Berzelius und Hisinger in einem Minerale von der verlassenen Bastnäs-Eisengrube bei Riddarhyttan in Schweden, welches, als Gangart, durch ein bedeutendes specifisches Gewicht ausgezeichnet war, ein eigenthümliches neues Metalloxyd. Klaproth, der dasselbe den Erden beizählte, nannte es, wegen der braunen Farbe, Ochroiterde; Berzelius und Hisinger, denen es gelang, das Metall daraus abzuscheiden, und welche fanden, dass dies zwei Oxydationsstufen habe, nannten das braune Oxyd Ceroxyd, das Metall Cerium, nach dem eben aufgefundenen Planeten Ceres, das Mineral Cerit, wofür Klaproth Cereroxyd, Cererium und Cererit zu gebrauchen empfahl, weil das Wort Cer an eine Ableitung von *cera*, Wachs, denken lasse. Im Jahre 1839 fand Mosander, dass dem aus Cerit abgeschiedenen Ceroxyde, stets noch ein sehr stark basisches Oxyd eines Metalles, welches nur eine Oxydationsstufe habe, beigemengt sei, er nannte dies Metall Lanthan (*Lanthanium*, *La*), weil es den Chemikern so lange verborgen geblieben war (von *λανϑανειν*, verborgen sein), und zu Anfang des Jahres 1840 erkannte er, dass noch ein drittes Oxyd vorkomme, dessen Metall er den Namen Didym (*Didymium*, *Di*) gab, weil es das Cer und Lanthan begleitet (*δίδυμοι*, Zwillinge).

Die ältesten Untersuchungen über das Cer und seine Verbindungen beziehen sich daher auf das lanthan- und didymhaltige

Cer; die nach der Entdeckung des Lanthans gemachten Untersuchungen hatten didymhaltige Oxyde zum Gegenstande. Wir befinden uns aber in diesem Augenblicke noch in Hinsicht auf Scheidung der drei Oxyde, welche gemengt das ältere Ceroxyd darstellen, in derselben Lage, in welcher wir uns in Hinsicht auf Scheidung derjenigen Oxyde befinden, welche zusammen die Zirconerde und die Gadoliniterde bilden, es hat nämlich eine genaue Trennungsmethode noch nicht aufgefunden werden können, so dass vollkommen reine Cer-, Lanthan- und Didym-Verbindungen noch eben so wenig gekannt sind als vollkommen reine Yttrium-, Terbium- und Erbium-Verbindungen. Das Cer bildet mehrere Oxyde, so ein Oxydul nach der Formel: RO, und ein Oxyd nach der Formel: R_2O_3 zusammengesetzt. Vom Lanthan ist nur ein basisches Oxyd bekannt; es entspricht dem Ceroxydul, würde also besser Lanthanoxydul als Lanthanoxyd zu nennen sein, wenn man es nicht Lanthanerde nennen will, da es sich in seinem Verhalten den alkalischen Erden nähert. Vom Didym ist ebenfalls nur ein basisches Oxyd bekannt (Mosander). Die grofse Aehnlichkeit, welche die drei Metalle in ihrem chemischen Verhalten, das ist in ihren Verbindungen, in den meisten Fällen, zeigen, und welche die Ursache ist, dass man so lange Zeit ein Gemenge ihrer Verbindungen, z. B. die gemengten Oxyde, Chlorüre und Schwefelsäure-Salze, für Verbindungen eines einzigen Metalles hielt, gestattet, etwas Allgemeines über die gemengten Verbindungen mitzutheilen, denn das Verhalten derselben ist in den meisten Fällen das der Gemengtheile. Da der Cerit das zugänglichste Material für die Darstellung der in Rede stehenden Oxyde ist, so hat man es gewöhnlich mit dem Gemenge zu thun, wie es aus diesem Minerale gewonnen wird. Wir wollen dies Gemenge, der Kürze halber, Ceritoxyd oder die Ceritoxyde nennen; es ist das ältere Ceroxyd, die Ochroiterde Klaproth's.

Der Cerit, im Wesentlichen kieselsaures Ceroxydul, Lanthanoxyd, Didymoxyd, enthält, nach Hisinger, Kieselsäure 18, Ceritoxyd 68,6, Eisenoxyd 2,0, Kalk 1,25, Wasser 9,6. Er kann auf folgende Weise verarbeitet werden. Man behandelt ihn, im höchst fein gepulverten Zustande, mit concentrirter Salzsäure unter Zusatz von etwas Salpetersäure, dampft ein, um die gelatinöse Kieselsäure unlöslich zu machen, zieht den trocknen Rückstand mit Wasser aus, entfernt aus der Lösung durch Schwefelwasserstoffgas, was dadurch fällbar ist (es kommen Spuren

von Wismuth und Kupfer eingesprengt vor); verwandelt mittelst Chlor das durch Einwirkung des Schwefelwasserstoffs entstandene Eisenchlorür wieder in Chlorid, fällt dann durch bernsteinsaures oder benzoësaures Ammoniak das Eisenoxyd und hierauf mit Ammoniakflüssigkeit das Ceritoxyd. Der Niederschlag, welcher zur Entfernung einer etwa vorhandenen Spur von Kalkerde nochmals in Salzsäure aufgelöst und durch Ammoniak gefällt werden kann, hinterlässt beim Glühen unter Luftzutritt das braune Ceritoxyd (Berzelius). — Anstatt, vor der Fällung mit Ammoniak, das Eisenoxyd durch benzoësaures Ammoniak zu fällen, kann man auch ohne Weiteres mit Ammoniak das Eisenoxyd und die Ceritoxyde gemeinschaftlich durch Ammoniak niederschlagen und den erhaltenen Niederschlag, nach sorgfältigem Aussüfsen, im feuchten Zustande mit einer Auflösung von Oxalsäure behandeln, wodurch unlösliches Oxalsäure-Salz des Ceritoxyds und auflösliches oxalsaures Eisenoxyd entstehen. Vorhandene Thonerde und Magnesia werden dabei ebenfalls entfernt. Wenn man die möglichst neutralisirte Flüssigkeit mit oxalsaurem Kali oder Ammoniak fällt, so erhält man natürlich ebenfalls einen eisenfreien Niederschlag von oxalsaurem Ceritoxyd, aber dieser ist dann kalkhaltig. Das Oxalsäure-Salz liefert, nach sorgfältigem Auswaschen, beim Glühen an der Luft braunes Oxyd. — Beringer entfernt das Eisen aus der mit kohlensaurem Natron neutralisirten Lösung durch Zugeben von essigsaurem Natron und Kochen. — Noch leichter als durch Salzsäure oder Königswasser lässt sich der Cerit durch Schwefelsäure zerlegen. Man digerirt das gepulverte Mineral mit concentrirter Schwefelsäure, dampft die Masse ein und erhitzt den Rückstand im Tiegel bis zum Glühen. Das schwefelsaure Eisenoxyd wird in der Glühhitze zersetzt, das Schwefelsäure-Salz der Ceritoxyde aber nicht. Beim Behandeln der geglühten Masse mit kaltem Wasser löst sich das letztere auf und kann aus dieser Auflösung in grofsen Krystallen erhalten werden (Marx). Erhitzt man die concentrirte Auflösung dieses Schwefelsäure-Salzes bis zum Siedepunkte, so scheidet sich dasselbe mit einem geringeren Wassergehalte in kleinen Krystallen aus, wodurch eine Trennung von anderen Salzen bewerkstelligt wird.

Beringer, welcher die Anwendbarkeit der Schwefelsäure zum Aufschliefsen des Cerits ebenfalls bewährt fand, sättigte die erhaltene Lösung des Schwefelsäure-Salzes mit schwefelsaurem Kali in der Kälte, durch Einstellen und Einhängen von Krystall-

krusten dieses Salzes, sammelte das ausgeschiedene Doppelsalz auf einem Filter, wusch es mit einer gesättigten Lösung von schwefelsaurem Kali ab, schmolz es nun entweder mit kohlensaurem Natron und laugte die Masse mit Wasser aus, oder setzte es innig mit Kohle gemengt heftiger Weifsglühhitze aus, entfernte aus dem dabei entstandenen Gemenge von Kaliumsulphuret und Ceritsulphuret, das erste durch Wasser, löste das letztere in verdünnter Salpetersäure, dampfte die Lösung ein und glühte den Rückstand.

Das auf die eine oder andere Weise aus dem Cerit abgeschiedene Gemenge der Ceritoxyde stellt ein zimmetbraunes oder ziegelrothes Pulver dar. Es enthält das Cer theils als Oxyd, theils als Oxydul, und von den wechselnden Mengen des Oxyds und Oxyduls scheint wenigstens mit die Verschiedenheit der Farbe abhängig zu sein. Das durch Glühen des Salpetersäure-Salzes erhaltene Gemenge muss am reichsten sein an Ceroxyd, das durch Glühen des Oxalsäure-Salzes in bedeckten Tiegeln erhaltene muss ärmer daran sein. Der Phosphorsalzperle ertheilt das Ceritoxyd vor dem Löthrohre eine gelbrothe Färbung, welche aber beim Erkalten fast völlig verschwindet. Die Reaction ist der Eisenoxydreaction sehr ähnlich. Salzsäure löst es in der Kälte langsam, beim gelinden Erwärmen rascher, zu einer gelben, das Cer als Chlorid enthaltenden Lösung, welche beim stärkeren Erwärmen Chlor ausgiebt und zu einer wenig gefärbten Chlorürlösung wird. Sauerstoffsäuren lösen es im verdünnten Zustande unvollständig, im concentrirten leicht auf. Die Lösung in Schwefelsäure enthält Ceroxyd, das auf Zusatz von ein wenig Salzsäure leicht zu Oxydul desoxydirt wird. Das Schwefelsäure-Salz krystallisirt gut, ist röthlich, schmeckt süfs zusammenziehend, röthet Lackmus, wird von kaltem Wasser reichlich zu einer röthlichen Lösung aufgenommen, wenn man Erwärmung dabei vermeidet, und diese Lösung lässt beim Erhitzen röthliche Krystalle eines Salzes von geringerem Wassergehalte fallen (siehe oben und unten). Das Aequivalent der gemengten Base des Schwefelsäure-Salzes ist, nach Berzelius, 674,7, das des gemengten Metalles also 574,7.

Die von Oxyd vollständig freie Lösung des Schwefelsäure-Salzes oder die Lösung des Chlorürs verhält sich gegen Reagentien auf folgende Weise. Kali und Ammoniak fällen daraus weifses Oxydulhydrat, welches an der Luft beim Auswaschen bräunlich oder gelblich wird in Folge der Oxydation des Ceroxyduls zu Ceroxyd (und Aufnahme von Kohlensäure, Hermann). Koh-

lensaure Alkalien fällen voluminöses weifses Kohlensäure-Salz, das sich nach längerer Zeit unter der Flüssigkeit in kleine glänzende Schuppen umwandelt. Schwefelammonium fällt Hydrat; Blutlaugensalz erzeugt einen weifsen Niederschlag. Oxalsaures Kali schlägt unlösliche Oxalsäure-Salze nieder, selbst aus ziemlich sauren Lösungen sehr vollständig, wenn man das Fällungsmittel in reichlicher Menge anwendet, um Oxalsäure für die unorganische Säure in die Flüssigkeit zu bringen. Schwefelsaures Kali erzeugt einen krystallinischen Niederschlag, ein Doppelsalz von schwefelsaurem Kali und schwefelsaurem Ceritoxyd, das in einer gesättigten Lösung von schwefelsaurem Kali ganz unlöslich ist (Unterschied und Scheidung von den Gadoliniterden, mit denen die Ceritoxyde viel Aehnlichkeit haben).

Aus der gelben, Cerchlorid enthaltenden, Lösung der gemengten Oxyde in Salzsäure, fällen ätzende Alkalien gelbliches Hydrat oder basisches Salz. Schwefelsaures Kali schlägt daraus ein citrongelbes Doppelsalz nieder, und diese Farbe zeigen die Ceroxyd-Salze überhaupt.

Zur Zeit, als man das Ceritoxyd nur für ein Gemenge von Ceroxyd und Lanthanoxyd hielt, als das Didymoxyd noch nicht entdeckt war, wurde die Scheidung der beiden Oxyde, nach Mosander's Vorgang, auf folgende Weise bewerkstelligt. Man zersetzte das Salpetersäure-Salz der gemengten Oxyde durch Glühen oder benetzte das vom Glühen des Hydrats oder Oxalsäure-Salzes zurückbleibende Oxyd mit starker Salpetersäure und glühte nochmals, übergoss dann das so erhaltende braune Oxyd mit einem Gemische aus 1 Thl. reiner Salpetersäure und 50 bis 100 Thln. Wasser und liefs es damit 24 Stunden hindurch stehen. Was sich in der verdünnten Salpetersäure löste, wurde für Lanthanoxyd genommen, was ungelöst blieb, galt für Ceroxyd. Durch Wiederholen dieser Operation, nämlich Eindampfen der entstandenen Lösung, Glühen des Rückstandes, Ausziehen mit verdünnter Säure, suchte man die letzten Antheile Ceroxyd von dem Lanthanoxyd zu entfernen, durch wiederholtes Ausziehen des Ceroxyds mit Säure die letzten Antheile von Lanthanoxyd fortzuschaffen. Das so zurückbleibende Ceroxyd besafs eine braune Farbe, das Lanthanoxyd, welches man durch Glühen des mittelst Ammoniak aus der Salpetersäure-Lösung erhaltenen Hydrats erhielt, war röthlich oder bräunlich. Abgesehen davon, dass später die so resultirenden Producte didymhaltig erfunden wurden, hat sich auch gezeigt, dass eine genaue Scheidung des

Ceroxyds vom Lanthanoxyde durch diese Scheidungsmethode nicht zu erreichen steht. Dieselbe gründet sich nämlich, wie leicht zu ersehen, auf die Annahme, dass bei dem Glühen des Gemenges aus salpetersaurem Lanthanoxyd und Ceroxydul ein Gemenge von Lanthanoxyd: LaO, und Ceroxyd: Ce_2O_3 zurückbleibe, dass also das Ceroxydul dabei vollständig in ein Oxyd umgewandelt werde, welches in Salpetersäure unlöslich ist. Diese Annahme hat sich als unrichtig erwiesen; salpetersaures Ceroxydul lässt beim Glühen ein Gemenge aus Oxyd und Oxydul (vielleicht ein Oxydul-Oxyd), aus welchem verdünnte Salpetersäure das Oxydul mit Zurücklassung des Oxyds aufnimmt (Mosander; siehe aber auch unten: salpetersaures Ceroxydul).

Bemerkt zu werden verdient aber, dass diese Scheidungsmethode Gemenge von sehr constanter Zusammensetzung liefern muss, denn die Aequivalente von Cer und Lanthan, welche von verschiedenen Chemikern aus der Analyse der Schwefelsäure-Salze der nach dieser Methode getrennten Oxyde erhalten worden sind, weichen sehr wenig von einander ab. Ich fand für Cer das Aequivalent 578,8 Beringer fand 577. Rammelsberg 574,7. Hermann 575. Für Lanthan fand ich: 451,7. Choubin 451,8. Rammelsberg 454,8. Beiträge zur Kenntniss des auf angegebenem Wege dargestellten Ceroxyds und einiger Verbindungen desselben, so wie des daraus abgeschiedenen Metalles selbst, von Beringer, finden sich Ann. d. Pharm. u. Ch. Bd. 42. S. 134 u. f.

Hermann löste das mit verdünnter Salpetersäure behandelte Ceroxyd, zur weiteren Reinigung von Lanthanoxyd (und Manganoxydul, H.), in einem Gemische aus gleichen Theilen Schwefelsäure und Wasser, vermischte die Lösung mit 50 Thln. Wasser und erhitzte dieselbe zum Kochen. Es setzte sich ein schwefelgelber Niederschlag ab, welcher, nach Hermann, ganz reines basisches schwefelsaures Ceroxyd war ($\ddot{\overline{Ce}}^3\dddot{S}^4 + 9\dot{H}$), während alles Lanthanoxyd, aber auch viel Ceroxydul in Lösung blieb. Um dies noch zu erhalten, fällte er die saure Flüssigkeit mit Aetznatron, löste den Niederschlag in Salpetersäure, dampfte die Lösung ein, glühte den Rückstand, zog denselben mit verdünnter Salpetersäure aus, löste das hier bleibende Oxyd in Schwefelsäure, verdünnte die Lösung und kochte sie, wodurch eben so reines basisches Cersalz erhalten wurde als früher. Mit einem auf diese Weise bereiteten Ceroxyde sind die Untersuchungen angestellt worden, welche Hermann über Cer veröffentlicht hat (Journal für pract. Chem. Bd. 30. S. 184). Es muss hervorgehoben werden, dass Hermann

das Aequivalent des Cers aus einem schwefelsauren Ceroxydul, das mit so gereinigtem Oxyde dargestellt worden war, nicht anders gefunden hat, als Beringer, Rammelsberg und ich es gefunden haben (siehe oben).

Um das von der verdünnten Salpetersäure gelöste Lanthanoxyd von den es noch begleitenden Basen (Thonerde, Kalk, Magnesia, Manganoxydul, H.) zu trennen, neutralisirte Hermann die saure Lösung so weit mit Ammoniak, als es geschehen konnte, ohne einen permanenten Niederschlag zu bewirken, gab hierauf Phosphorsäure hinzu und erwärmte. Es entstand ein weifser pulveriger Niederschlag von phosphorsaurem Lanthanoxyd, der frei war von den genannten Basen, der aber noch etwas Ceroxydulsalz enthielt. Er mengte hierauf den Niederschlag mit dem doppelten Gewichte kohlensauren Natrons, glühte, laugte die Masse mit Wasser aus und behandelte den Rückstand mit durch 100 Thle. Wasser verdünnter Salpetersäure, welche Ceroxyd ungelöst liefs. Die Lösung wurde eingedampft, der Rückstand geglüht, wieder mit verdünnter Salpetersäure behandelt und so fort operirt, als noch ein in verdünnter Salpetersäure nicht vollständig auflösliches Oxyd resultirte. Ein so gereinigtes Lanthanoxydul lag den Versuchen zu Grunde, welche Hermann über das Lanthan bekannt gemacht hat (Journal für pract. Chem. Bd. 30. S. 197). Das Aequivalent des Lanthans ergab sich aus der Analyse des Schwefelsäure-Salzes zu 600, also ganz abweichend von den von Choubin, Rammelsberg und mir gefundenen Zahlen und nahe übereinstimmend mit der Zahl, welche neuerlichst Mosander als annäherndes Aequivalent des Lanthans gefunden hat, nämlich 580, während Mosander früher ebenfalls der Meinung war, dass das Aequivalent des Lanthans kleiner sei als das des Cers. Auffallend bleibt es, mag die Zahl 600 oder die Zahl 452 das Aequivalent des Lanthans ausdrücken, dass das Aequivalent, welches sich aus den gemengten Oxyden des Cerits berechnet, nämlich 574,7, so wenig verschieden ist von dem, welches sich aus dem mit Salpetersäure ausgezogenen Oxyde ergiebt, nämlich 577.

Ich gehe nun zu dem über, was Mosander, nach der Entdeckung des Didyms, über die Scheidung der drei Gemengtheile des Ceritoxyds bekannt gemacht hat (Journal für pract. Chemie. Bd. 30. S. 267 u. f.). Wenn man das durch Kali aus einer Auflösung gefällte Hydrat des Ceritoxyds in Wasser suspendirt und Chlorgas durch die Flüssigkeit leitet, so lösen sich die Basen: RO,

welche keiner höheren Oxydation fähig sind, also das Lanthanoxyd und das Didymoxyd auf, zu Chlorür und Unterchlorigsäure-Salz, während das Ceroxydul theilweis in Ceroxyd oder, nach Mosander, in ein Chlor und Oxydul enthaltendes Oxyd umgewandelt wird, das sich ausscheidet. Man sieht während des Durchleitens des Chlorgases das weifse Hydrat allmälig sich vermindern und ein schweres orangegelbes Pulver sich absetzen. Wird, wenn das Chlor keine Veränderung mehr hervorzubringen scheint, die Flüssigkeit filtrirt, daraus das Hydrat mit Aetzkali gefällt, dies von neuem mit Chlorgas auf angegebene Weise behandelt, so bleibt wiederum von dem gelben Oxyde ungelöst, und durch wiederholte Ausführung aller der genannten Operationen gelangt man endlich dahin, ein Oxydhydrat zu erhalten, das an der Luft nicht gelb wird und, in Wasser suspendirt, von eingeleitetem Chlorgase vollständig gelöst wird. Berzelius (Lehrbuch) schreibt vor, das gemengte Hydrat, behufs der Behandlung mit Chlorgas, anstatt in Wasser, in concentrirte Kalilauge zu suspendiren. Was die concentrirte Kalilauge bezwecken soll, vermag ich nicht einzusehen, es scheint mir ausreichend, von Zeit zu Zeit etwas Kalilauge zuzufügen, um die Flüssigkeit immer neutral zu erhalten. Das gesammelte gelbe Oxyd wird nun zuerst mit Kalilauge digerirt, dann mit verdünnter Salpetersäure, hierauf gewaschen und geglüht (Berzelius).

Berzelius hat gefunden, dass der bei der Behandlung der gemengten Oxyde mit verdünnter Salpetersäure bleibende Rückstand, welcher, wie wir wissen, früher für reines Ceroxyd genommen wurde, an Salzsäure, mit welcher er digerirt wird, nur wenig Ceroxyd abgiebt, dass diese Säure aber daraus den Rest von Lanthanoxyd und das Didymoxyd auszieht.

Zur Scheidung des Didymoxyds von dem Lanthanoxyde wird, nach Mosander, der folgende Weg eingeschlagen, der sich auf das verschiedene Verhalten der Lösungen von schwefelsaurem Lanthanoxyd und schwefelsaurem Didymoxyd beim Erwärmen gründet, nämlich darauf, dass die Lösung des ersten Salzes beim Erwärmen früher ein Salz ausscheidet (Seite 425), als die des letzteren. Nachdem das Ceroxyd durch Chlor auf angegebene Weise entfernt worden ist, schlägt man aus der Flüssigkeit, mittelst Kalihydrat, Hydrate von Didymoxyd und Lanthanoxyd nieder, süfst diese aus, löst sie in Schwefelsäure, verdampft die Lösung und erhitzt den Rückstand, um vollkommen neutrales wasserfreies Schwefelsäure-Salz zu erhalten. Dies trägt man,

fein zerrieben, nach und nach, in das Sechsfache seines Gewichtes, durch Schnee oder Eis abgekühltes Wasser ein, damit es sich ohne Erhitzung auflöse. Wird nun diese Auflösung bis zu 40° C. erwärmt, so setzt sich daraus eine Menge hellamethystfarbenen Lanthansalzes ab, welches bei Wiederholung derselben Behandlung (Auflösen in Wasser und Erwärmen) nach zehn bis funfzehn Operationen farblos und fast rein wird. Die von dem Lanthansalze abgegangene amethystfarbene Lösung wird zur Trockne verdampft, das Salz durch Erhitzen vom Wasser befreit, dies wieder, wie vorhin angegeben, in Wasser gelöst und die Lösung nun auf 50° C. erwärmt, wo sich wiederum etwas Lanthansalz ablagert, das, wie angegeben, zu reinigen. Durch Auflösen des reinen Salzes in Wasser, Fällen der Lösung mit kohlensaurem Ammoniak und Glühen des gewaschenen und getrockneten Niederschlags erhält man das Lanthanoxyd.

Die von den Lanthansalzen abgegossene rothe Flüssigkeit verdünnt man mit dem gleichen Gewichte Wasser, säuert sie mit einer Portion Schwefelsäure an und lässt sie an einem warmen Orte verdampfen. Es bilden sich allmälig mehrere Arten von Krystallen, von denen viele einen gröfsern Umfang einnehmen und zu Boden fallen. Wenn ein Sechstel der, gewöhnlich gelben, Flüssigkeit zurückbleibt, so wird sie abgegossen, die auf dem Boden liegende Salzkruste wird abgeschieden, und die gesammelten Krystalle werden in siedendem Wasser geschüttelt, welches plötzlich abgegossen wird, wenn eine Anzahl von kleinen prismatischen Krystallen dieselben begleiten. Die zurückbleibenden grofsen rothen Krystalle werden wieder in Wasser aufgelöst, die Auflösung wird mit Schwefelsäure angesäuert, dann abgedampft und die grofsen rothen Krystalle abgesondert, wobei sich bei näherer Untersuchung ergiebt, dass sie ein Gemenge von zwei Arten bilden. Die langen schmalen rhombischen Prismen werden beseitigt, die anderen vielflächenen grofsen rothen Krystalle sind das Salz, welches Mosander schwefelsaures Didymoxyd nennt. Aus der Auflösung desselben fällt Kali Hydrat, welches beim Glühen Oxyd hinterlässt (a. a. O. S. 285).

Die Eigenschaften der auf angegebene Weise geschiedenen Oxyde sind, nach Mosander, die folgenden:

Das Ceroxyd ist, nach schwachem Glühen, gelb, nicht im mindesten braun nüancirt; durch einstündiges Weifsglühen erhält es einen Stich ins Rothe. Das geglühte Oxyd wird von siedender concentrirter Salzsäure kaum, noch weniger von anderen

schwächeren Säuren angegriffen. Concentrirte Schwefelsäure löst es in der Wärme zu einer gelben Lösung. Das beim Glühen des salpetersauren Ceroxyduls zurückbleibende hellgelbe Oxyd, so wie auch das durch Einwirkung von Chlor auf Oxydulhydrat resultirende Oxyd, enthalten Oxydul, sind also ein Oxydul-Oxyd, aus welchem verdünnte Säuren das Oxydul auflösen. Das Ceroxydhydrat ist hellgelb im feuchten Zustande, wird beim Trocknen dunkelgelb und bildet dann Klumpen mit glasigem Bruche. Es löst sich in erwärmter Salzsäure unter Entwickelung von Chlor zu Chlorür, aber die Lösung behält selbst nach anhaltendem Kochen eine gelbe Farbe. Schwächere Säuren lösen es nicht, etwas von den Säuren tritt aber an das Oxyd, damit ein dunkel gefärbtes basisches Salz gebend. Kohlensaure Alkalien, besonders kohlensaures Ammoniak, lösen das Hydrat in grofser Menge zu einer Flüssigkeit von glänzend gelber Farbe auf. Das neutrale schwefelsaure Ceroxyd ist trocken gelb, wie alle Ceroxydsalze, und wird beim Erhitzen dunkler, fast zinnoberroth (siehe unten). Das Ceroxydul ist so gut wie nicht gekannt. Es wird erhalten, wenn man kohlensaures Ceroxydul in einem Strome Kohlensäuregas oder Wasserstoffgas der Weifsglühhitze aussetzt (Berzelius). Das Hydrat ist farblos, oxydirt sich aber rasch an der Luft. Die Salze sind farblos und schmecken zusammenziehend süfs.

Durch Erhitzen abwechselnder Lagen von Natrium und Cerchlorür in einer Glasröhre bis zum Rothglühen, erhält man das Cer reducirt. Wird die erkaltete Röhre, zerschnitten, in eine reichliche Menge kaltes Wasser geworfen, damit sich das Chlornatrium löse, das noch unveränderte Natrium oxydire, so setzt sich das Cer als ein schweres Pulver ab, verunreinigt durch etwas flockiges Oxyd, welches durch Schlämmen leicht davon zu trennen. Das auf diese Weise von Beringer, vor der Entdeckung des Didyms, also aus noch nicht völlig reinem Cerchlorür, reducirte Metall war ein graues, dem Platinschwamm ähnliches Pulver, das unter dem Polirstahle Metallglanz erhielt. Es verbrannte an der Luft, mit glänzendem Lichte, zu braunem Oxyde, zersetzte schon bei gewöhnlicher Temperatur das Wasser, jedoch sehr langsam, wurde mit Leichtigkeit durch die verdünntesten Säuren oxydirt und verbrannte in Chlor-, Brom- und Schwefel-Gas.

Das Lanthanoxyd (Lanthanoxydul, Lanthanerde) hat eine helle Lachsfarbe oder ist fast weifs, nicht im Mindesten braun, und verändert sich nicht beim Glühen. Die geringe Färbung scheint von einem Rückhalte einer fremden Substanz herzu-

rühren. Im Wasser verändert es bald sein Ansehen, es wird schneeweifs, voluminös und verwandelt sich nach 24 Stunden, bei gewöhnlicher Temperatur in ein leicht in Wasser zu suspendirendes Hydrat. In siedendem Wasser beginnt diese Veränderung sogleich. Sowohl das geglühte Oxyd als auch das Hydrat bläuen geröthetes Lackmuspapier, beide werden von, selbst verdünnten, Säuren mit Leichtigkeit gelöst und entbinden Ammoniak beim Erhitzen mit einer Auflösung von Salmiak. Man erkennt, dass sich das Lanthanoxyd durch seine Eigenschaften an die alkalischen Erden anschliefst. Die Lanthanoxydsalze sind farblos und schmecken süfs, etwas zusammenziehend. Aus den Lösungen derselben fällt Ammoniak, auch wenn es in grofsem Ueberschuss zugesetzt wird, basische Salze; das aus den Lösungen des Chlorürs und des Schwefelsäure - Salzes gefällte basische Salz lässt sich nicht auf dem Filter auswaschen, die Flüssigkeit läuft milchicht durch und es bleibt zuletzt nichts zurück. Lässt man dasselbe einige Tage feucht auf dem Filter, so verändert es sich in neutrales Salz, das vom Wasser gelöst wird, und in Kohlensäure-Salz, welches zurückbleibt. Das reine Hydrat verwandelt sich ebenfalls sehr bald in Kohlensäure-Salz.

Wie das Cer, kann auch das Lanthan aus dem Chlorür durch Kalium reducirt werden. Es bildet eine bleigraue nicht geschmolzene Masse, die sich durch den Polirstahl zu zusammenhängenden glänzenden weichen Flittern zusammendrücken lässt. Es entwickelt in kaltem Wasser langsam, in heifsem lebhaft Wasserstoffgas und es entsteht ein schleimiges Hydrat. Man benutzt deshalb bei der Darstellung des Metalls, anstatt des Wassers, schwachen Weingeist zur Entfernung der Salze und zum Auswaschen. An der Luft erhitzt verbrennt es zu Oxydul (Berzelius' Lehrbuch).

Das durch Glühen des Hydrats erhaltene Didymoxyd erscheint in kleinen Klumpen, welche an der Oberfläche dunkelbraun, zuweilen im Bruche hellbraun sind und einen Harzglanz besitzen, zuweilen fast schwarz sind, mit der Farbe und dem Aussehen von dunklem Orthit. Das Pulver ist hellbraun. In der Weifsglühhitze nimmt es eine schmutzig weifse oder graugrünliche Farbe an. Die Phosphorsalzprobe färbt es vor dem Löthrohre amethystfarben mit starker Neigung zum Violetten, und mit kohlensaurem Natron schmilzt es zu einer grauweifsen Masse zusammen, was die Abwesenheit von Manganoxyd darthut. Hermann deutet an, dass muthmafslich ein manganhaltiges Oxyd für Di-

dymoxyd gehalten sei (Journal für pract. Chem. 30. S. 201). Das Didymoxyd ist eine schwächere Base als Lanthanoxyd, reagirt nicht alkalisch und löst sich nicht in Wasser. Selbst in verdünnten Säuren löst es sich aber ziemlich leicht und zwar, wenn es braun ist, unter Gasentwickelung (was auf eine höhere Oxydationsstufe deutet). Die Salze desselben sind amethystroth und geben amethystrothe Lösungen. Das aus den Salzen durch Kali gefällte Hydrat ist bläulich-violett; es absorbirt beim Waschen Kohlensäure aus der Luft und hat dann nach dem Trocknen eine hellröthlich violette Farbe. Beim Glühen entlässt dies Hydrat leicht das Wasser und die absorbirte Kohlensäure.

Mit Ausnahme desjenigen, was für Unterscheidung und Scheidung von Bedeutung ist, hat Mosander über die Verbindungen, welche man aus den nach seinem Verfahren getrennten Basen erhält, nichts veröffentlicht; reinere Cer-, Lanthan- und Didym-Verbindungen sind deshalb im Allgemeinen nur wenig gekannt. Was Beringer über Cerverbindungen bekannt gemacht hat, basirt sich, wie schon früher gesagt, auf ein durch Behandeln mit Salpetersäure von Lanthanoxyd befreites Oxyd (Seite 428), und zu den Versuchen Hermann's über Cer- und Lanthan-Verbindungen dienten die auf Seite 428 u. 429 mitgetheilte Weise getrennten Basen. Beringer war das Didym noch unbekannt, Hermann glaubte die Existenz desselben bestreiten zu können. Den ältesten Untersuchungen über Cer lag, wie wir wissen, das gemengte Oxyd aus dem Cerit, welches ich oben Ceritoxyd genannt habe, zu Grunde. Hiernach ist das Folgende zu beurtheilen.

Cersulphuret stellte Beringer, nach Mosander's Vorgange, durch Glühen von Ceroxyd in Schwefelkohlenstoffdampf, so wie durch Schmelzen von Ceroxyd mit dem Dreifachen Schwefelnatrium, Auslaugen u. s. w. dar. Auf jene Weise erhalten, ist es ein rothbraunes Pulver, auf diese Weise dargestellt ein grünlich gelbes krystallinisches Pulver. Beide Producte werden mit Leichtigkeit von verdünnten Säuren unter Entwickelung von Schwefelwasserstoffgas aufgelöst. Mosander hatte aus dem Ceritoxyde, auf diesem Wege, das Sulphuret als mennigrothes Pulver und glänzende, gelbe, dem Musivgold ähnliche, Schuppen erhalten. Lanthansulphuret, durch Glühen des Oxyduls in Schwefelkohlenstoffdampf bereitet, ist, nach Beringer, citrongelb.

Cerchlorür und Chlorlanthan schiefsen wasserhaltig in kleinen Krystallen an, jedoch schwierig, wenn man eine Auflösung der Oxyde in Salzsäure über Schwefelsäure verdunsten lässt. Sie

zerfliefsen an der Luft und sind auflöslich in Weingeist. Beim Erwärmen entweicht Salzsäure und es bleibt ein basisches Chlorür. Um die wasserfreien Chlorüre zu erhalten, muss man die Auflösung der Oxyde in Salzsäure mit Salmiak vermischt verdampfen und aus dem Rückstande den Salmiak durch Erhitzen entfernen, am besten in einer sauerstoffgasfreien Atmosphäre, wie in Salzsäuregas oder Chlorgas (Mosander, Beringer). Sie sind nach der Formel: RCl zusammengesetzt. Das wasserhaltige Lanthanchlorür enthält nach Hermann muthmafslich 4 Aeq. Wasser.

Cerchlorid: Ce_2Cl_3 befindet sich, wahrscheinlich neben Chlorür, in der kalt oder bei gelinder Wärme dargestellten Lösung des Oxyds in Salzsäure, welche eine tief gelbe Farbe besitzt.

Die Fluorüre sind unlöslich, auch das gelbe Cerfluorid ist unlöslich, sie kommen in einigen seltenen Mineralien vor

Die Schwefelsäure-Salze. Wenn man den Cerit durch Schwefelsäure aufschliefst, die aufgeschlossene Masse mit kaltem Wasser auszieht und die Lösung verdunsten lässt (Seite 425), oder wenn man das Ceritoxyd in Schwefelsäure auflöst unter Zusatz von etwas Salzsäure, um das Oxyd zu Oxydul zu reduciren, und die entstandene Lösung zum Verdunsten hinstellt, so erhält man röthliche grofse Krystalle, welche nach der Formel: $RO, SO_3 + 3\ HO$ zusammengesetzt sind. Dieselben lösen sich in kaltem Wasser leicht und reichlich auf. Erhitzt man diese Lösung, so scheiden sich kleine röthliche prismatische Krystalle in reichlicher Menge aus, so dass die Lösung zuletzt nur sehr wenig Salz zurückhält. Diese Krystalle sind $2\ (RO, SO_3) + 3\ HO$. Mitten in der Flüssigkeit verwandelt sich also das leichtlösliche Salz mit 3 Aeq. Wasser, durch Abgeben von Wasser, in ein sehr schwerlösliches mit der Hälfte des Wassergehalts. Beim Erkalten der Flüssigkeit lösen sich die Krystalle dieses Salzes vollständig wieder auf, sie müssen also, wenn man sie sammeln will, sofort aus der heifsen Flüssigkeit genommen und gepresst werden. Dieses Verhalten, welches ich lange vor der Entdeckung des Lanthans und Didyms beobachtete, ist von Mosander genauer untersucht worden, wobei sich herausstellte, dass die Schwefelsäure-Salze der drei Ceritoxyde sich bei verschiedenen Temperaturen aus den Lösungen ausscheiden, was zu der oben Seite 431 angegebenen Trennungsmethode des Lanthans und Didyms führte. Die Umwandlung des leicht löslichen Schwefelsäure-Salzes in ein sehr schwer lösliches beim Erwärmen ist natürlich auch die Ursache, dass sich von dem erstern beim Uebergiefsen mit heifsem Wasser

sehr wenig löst. Die Krystalle des wasserhaltigen Salzes entlassen in hoher Temperatur das Wasser und es bleibt wasserfreies Salz: RO, SO_3 als eine weifse Masse zurück. Um diese in Wasser aufzulösen, muss man sie fein zerrieben nach und nach in kaltes Wasser geben, unter fortwährendem Umrühren; übergiefst man dieselbe mit Wasser, besonders mit einer geringen Menge desselben, so erhärtet sie unter Erhitzung und löst sich dann nur äufserst langsam auf (Pogg. Ann. Bd. 40. S. 404).

Beringer fand die Eigenschaften des lanthanfreien schwefelsauren Ceroxyduls ganz ähnlich denen des lanthanhaltigen. Es krystallisirt, nach ihm, in zwei verschiedenen Formen. Der Wassergehalt der Krystalle wurde zu 3 Aeq. gefunden, so wie ich ihn in den Krystallen des Salzes der gemengten Basen (des Ceritoxyds) gefunden, ebenso der Wassergehalt der beim Erhitzen der Lösung sich abscheidenden Krystalle zu $1\frac{1}{2}$ Aequivalent. — Schwefelsaures Ceroxyd wird durch Auflösen des Oxyds in Schwefelsäure und Abdampfen erhalten. Das gelbe Salz löst sich in einer geringen Menge Wasser, wird aber durch eine gröfsere Menge Wasser zersetzt, indem sich ein schwefelgelbes pulveriges basisches Salz abscheidet, welches 2500 Thle. Wasser zur Lösung bedarf (Mosander). Hermann benutzte dies Verhalten des schwefelsauren Ceroxyds, um die letzten Antheile von etwa vorhandenem Lanthansalz zu entfernen (siehe oben Seite 428). Das basische Salz, in Schwefelsäure gelöst, gab leicht Krystalle des neutralen Salzes, welche der Formel: $Ce_2O_3 + 3\,SO_3 + 9\,HO$ entsprachen (38 Proc. Schwefelsäure, 25,5 Proc. Wasser). Das basische Salz soll nach Hermann: $3\,Ce_2O_3, 4\,SO_3 + 9\,HO$ sein.

Das schwefelsaure Lanthanoxyd krystallisirt, nach Mosander, in kleinen sechsseitigen, durch sechsseitige Pyramiden begrenzten farblosen Prismen, welche 3 Aeq. Wasser enthalten ($LaO, SO_3 + 3\,HO$), die durch gelinde Wärme ausgetrieben werden können. Die Krystalle lösen sich sehr träge in Wasser; das wasserfreie Salz, die trockne Salzmasse, wie sie nach dem Auflösen von Lanthanoxyd in Schwefelsäure, Eindampfen und Erhitzen, zurückbleibt, löst sich in weniger als 6 Thln. Wasser, wenn man dieselbe fein gepulvert unter stetem Umrühren in Wasser von 3^0 C. trägt, welches durch Abkühlung verhindert wird, sich über 13^0 zu erwärmen. Wird diese Lösung allmälig erhitzt, so scheiden sich, ehe sie noch die Temperatur von 30^0 C. erreicht hat, Krystallgruppen aus, und ist diese Krystallisation ein-

mal eingetreten, so kann ihr nicht Einhalt gethan werden, wie stark man auch abkühlen möge. Nach Mosander enthält das so ausgeschiedene Salz dieselbe Menge von Wasser wie das, welches sich während des Abdampfens bildet (?).

Das schwefelsaure Didymoxyd ist violett (siehe oben S. 431). Die Krystalle lösen sich reichlich, aber träge in Wasser. Bei gewöhnlicher Temperatur bedarf 1 Thl. wasserfreies Salz 5 Thle. Wasser zur Auflösung, wenn man dasselbe gepulvert in das Wasser einträgt. Diese Auflösung beginnt erst bei 53° C. Krystalle abzusetzen; die kochende Lösung enthält nur $1/_{50}$ Salz.

Mit schwefelsaurem Kali bilden die schwefelsauren Ceritoxyde Doppelsalze, welche in einer gesättigten Auflösung des ersteren Salzes ganz unlöslich sind (siehe S. 427). Die allgemeine Formel dieser Doppelsalze ist: $KaO, SO_3 + RO, SO_3$; nach Hermann sollen indess die beiden Salze in verschiedenen Verhältnissen mit einander zusammentreten können (Journ. f. pract. Chem. Bd. 30. S. 188 u. 204). Das Cer- und das Lanthan-Doppelsalz sind farblos, das Didym-Doppelsalz ist amethystfarben. Um aus diesen Doppelsalzen die Ceritoxyde zu scheiden, kann man die wässerige Lösung derselben mit einem Uebermaafse von Kalilauge digeriren, besser aber ist es, wie es wenigstens Beringer für das Ceroxydul-Doppelsalz gefunden, die Doppelsalze mit dem Dreifachen kohlensauren Natron zu glühen und auszulaugen. Für die Darstellung der Oxyde kann die oben Seite 426 beschriebene Methode zur Zerlegung dieser Doppelsalze, nämlich Glühen derselben mit Kohle, befolgt werden. Schwefelsaures Natron und schwefelsaures Ammoniumoxyd geben, nach Beringer, mit schwefelsaurem Ceroxydul gleichfalls Doppelsalze (Ann. d. Pharm. u. Chem. Bd. 43. S. 141). Auch das schwefelsaure Ceroxyd bildet mit schwefelsaurem Kali ein Doppelsalz; es ist citrongelb, unlöslich in einer gesättigten Auflösung von schwefelsaurem Kali und wird durch Wasser zerlegt (Mosander). Nach Hermann ist das Salz: $2\ (KaO, SO_3) + Ce_2O_3 + 3\ SO_3$, und verliert es beim Glühen, indem es weifs wird, Schwefelsäure und Sauerstoff mit Zurücklassung des Oxydul-Doppelsalzes.

Mit schwefliger Säure und Unterschwefelsäure geben die Ceritoxyde lösliche krystallisirende Salze.

Salpetersaures Ceroxydul zeigt, nach Beringer, beim Abdampfen seiner Auflösung keine Neigung zum Krystallisiren; das trockne Salz wird beim Glühen zerlegt. Woraus der Rückstand besteht, ist noch nicht genau erkannt. Früher nahm man

den Rückstand für Oxyd (Ce_2O_3) und noch Beringer nahm ihn dafür. Nach Mosander kommt Oxydul darin vor (Seite 428), und nach Hermann besteht er im Gegentheil aus Oxyd und Superoxyd: $Ce_2O_3 + CeO_2$. —

Salpetersaures Lanthanoxyd krystallisirt, nach Mosander, aus einer syrupdicken Lösung in grofsen prismatischen Krystallen, welche an der Luft zerfliefsen und sich auch in Weingeist auflösen. Wenn man äufserst vorsichtig das Wasser aus dem Salze durch Trocknen entfernt, so lässt sich das zurückbleibende wasserfreie Salz, ohne Zersetzung zu erleiden, schmelzen, aber steigert man die Temperatur, so geht etwas Salpetersäure weg und das rückständige basische Salz zeigt nun die sonderbare Erscheinung, dass es nach dem Erstarren, unter Decrepitation, in ein voluminöses weifses Pulver zerfällt. In der Glühhitze entlässt das Salz alle Säure und es bleibt Oxyd. —

Salpetersaures Didymoxyd ist sehr löslich in Wasser, krystallisirt schwierig. Die syrupdicke Auflösung hat eine schön rothe Farbe, welche, in gewisser Richtung betrachtet, dem Blau nahe kommt. Wird die Lösung an einem warmen Orte bis zur Trockne verdampft und der Rückstand zum Schmelzen erhitzt, was nicht ohne Verlust an Säure zu bewerkstelligen, so erhält man eine rothe Flüssigkeit, die nach dem Erstarren nicht die bei dem Lanthansalze erwähnte Erscheinung zeigt.

Bromsaures Ceroxydul, durch wechselseitige Zersetzung von schwefelsaurem Ceroxydul und bromsaurem Baryt erhalten, krystallisirt beim Verdunsten der Lösung über Schwefelsäure. Die Krystalle sind nach Rammelsberg: $CeO, BrO_5 + 6\,HO$.

Bromsaures Lanthanoxyd ist wie das Ceroxydulsalz zu erhalten und krystallisirt ebenfalls (Rammelsberg).

Kohlensaures Ceroxydul. Der durch kohlensaures Ammoniak in der Auflösung der Ceroxydulsalze entstehende voluminöse Niederschlag wird nach längerer Zeit in der Flüssigkeit schuppig krystallinisch und ist dann, nach Beringer, $CeO, CO_2 + 3\,HO$. — Das Oxydsalz tritt als ein schmutzig weifser Niederschlag auf.

Kohlensaures Lanthanoxyd gleicht dem Ceroxydulsalze. Nach Hermann existiren mehrere Verbindungen des Lanthanoxyds mit der Kohlensäure (Journ. f. pract. Chem. Bd. 30. S. 202).

Die Phosphorsäure-, Borsäure- und Oxalsäure-Salze der Ceritoxyde sind unlösliche Niederschläge, durch wechselseitige Zersetzung darzustellen. Nach Hermann löst sich das phosphorsaure Lanthanoxyd nur wenig in freier Phosphorsäure (siehe oben Seite 429).

V. Erzmetalle.

1) Metalle, deren nach der Formel: RO zusammengesetzten Oxyde mit Magnesia isomorph sind.

Mangan.

Zeichen: Mn. — Atomgewicht oder Aequivalent: 345 oder 27,6 (nämlich 344,9 nach Berzelius' Analyse des Chlorürs, wenn Ag = 1350 und Cl = 443,2; Berzelius hat 344,684).

Das Mangan gehört zu den verbreitetsten Metallen. Seine Sauerstoffverbindungen bilden, theils für sich, theils in Verbindung mit Wasser und Kohlensäure, eine Gruppe ausgezeichneter Mineralien, von denen man diejenigen, welche behufs technischer Benutzung bergmännisch gefördert werden, Manganerze nennt. Es gehören zu dieser Gruppe:

Der Pyrolusit (das Weichmanganerz, das Graubraunsteinerz, der Braunstein), das wichtigste der Manganerze; er ist Mangansuperoxyd: MnO_2, kommt in Krystallen (rhombischen Prismen) blätterig, faserig, strahlig, dicht und erdig vor, vorzüglich auf Gängen in den Porphyrn des Todtliegenden, so zu Ilefeld am Harz, Ilmenau, Elgersburg und Oehrenstock in Thüringen, zuweilen auf Lagern und nesterweis mit Roth- und Braun-Eisenstein; in der Nähe von Giefsen, in geringer Tiefe, in einem Lager eisenschüssigen plastischen Thons, auf Dolomit, welcher Uebergangskalkstein überlagert. Er besitzt Metallglanz, ist stahlgrau, ziemlich weich, giebt ein graphitfarbenes Pulver. Specif. Gew. 4,82 — 4,94. Er ist häufig mit anderen Manganerzen gemengt und verunreinigt mit Eisenoxyd, Kieselsäure, kohlensaurem Baryt und

Kalk. — Der seltene Braunit ist krystallisirtes Manganoxyd: Mn_2O_3. — Der Manganit (das Glanzmanganerz) ist Manganoxydhydrat: $Mn_2O_3 + HO$. Er kommt häufig mit Pyrolusit vor, dessen Ansehen und Krystallform er besitzt; die Härte ist etwas gröfser, die Farbe dunkelbräunlich schwarz, das Pulver ist röthlich braun. — Der seltene Hausmannit (das Schwarzmanganerz) ist Manganoxyduloxyd: MnO, Mn_2O_3. — Der Psilomelan (das Hartmanganerz) kommt im Ur-, Uebergangs- und Flötz-Gebirge vor, theils auf Gängen, theils nesterweise; begleitet häufig den Pyrolusit. Er tritt nierenförmig, traubig, stänglich, derb auf, ist härter als Pyrolusit und giebt ein braunschwarzes Pulver. Ueber seine Constitution ist man noch in Ungewissheit; er enthält stets Kali (4 — 5 Proc.), Wasser, Kalk, Eisenoxyd, Kieselsäure, bisweilen viel Baryt u. a. Rammelsberg nimmt darin eine Verbindung von Superoxyd: MnO_2 mit einer Base: RO (Kali, Baryt, Manganoxydul) an, und diese Verbindung ist gemengt mit Superoxyd. — Der Wad (Manganschaum) nähert sich in seiner Zusammensetzung dem Psilomelan und scheint durch Metamorphose aus diesem, vielleicht auch durch Zersetzung anderer Manganerze entstanden zu sein. Er stellt braune, leichte, schaumige, äufserst weiche, stark beschmutzende Massen dar, und enthält oft sehr beträchtliche Mengen von den Körpern, welche im Allgemeinen die Manganerze begleiten. — Der Manganspath (das Rothmanganerz) ist kohlensaures Manganoxydul: MnO, CO_2; der Manganglanz (die Manganblende) ist Schwefelmangan: MnS. — Das Eisen in den Eisenerzen ist fast stets von Mangan begleitet und überhaupt kommen Manganoxydul sowohl als Manganoxyd als Stellvertreter der mit ihnen isomorphen Basen in sehr vielen Mineralien vor. Die Ackererde enthält stets Manganoxyde, diese gehen in geringer Menge in die Pflanzen ein und werden in den Knochen und im Blute der Thiere aufgefunden.

Der Braunstein wurde früher für ein Eisenerz gehalten und, wie jetzt noch, zum Entfärben des Glases gebraucht. Pott erkannte zuerst, dass das Fossil oft keine Spur Eisen enthalte. Kaim suchte zu zeigen, dass ein eigenthümliches Metall daraus gewonnen werden könne, aber erst Scheele (1774) und Bergmann bewiesen überzeugend, dass es eine eigenthümliche Erde oder metallische Substanz enthalte. Gahn gelang es zuerst, das Metall darzustellen. Man gab dem Metalle den Namen Magnesium, von *Magnesia nigra*, dem lateinischen Namen des Braunsteins, welchen dies Mineral in Folge der Verwechselung mit Mag-

neteisenstein (λίϑος Μαγνήτης oder Μαγνήσιος) erhalten hatte; hieraus entstanden später Manganesium und endlich Manganium, um die Aehnlichkeit des Namens mit Magnesium möglichst aufzuheben.

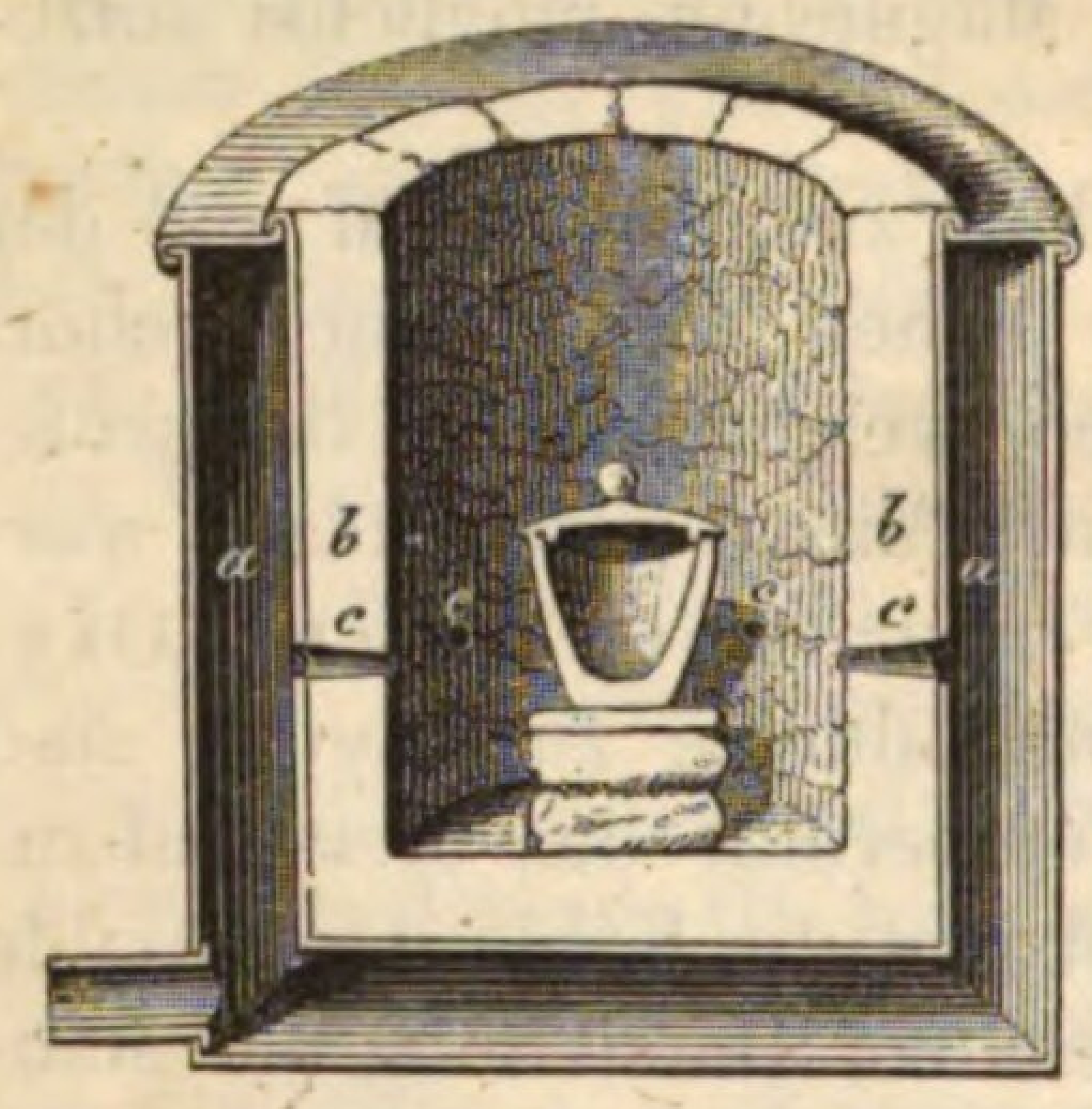
Wegen der grofsen Verwandtschaft zum Sauerstoff und der zum Schmelzen erforderlichen sehr hohen Temperatur, gehört das Mangan zu denjenigen Erzmetallen, welche nur mit der gröfsten Schwierigkeit reducirt und zu einer Masse geschmolzen werden können. Wasserstoff und Kohle reduciren die höheren Oxydationsstufen dieses Metalles bei Rothglühhitze zu Oxydul, sind aber nicht im Stande, bei dieser Temperatur das Metall abzuscheiden; aber bei Weifsglühhitze entzieht die Kohle dem Oxyde allen Sauerstoff. Der folgende Process zur Darstellung des Mangans, welcher die hauptsächlichsten Punkte erläutert, die man bei der Reduction ähnlicher Metalle zu berücksichtigen hat, ist von John empfohlen worden. Man wendet dabei nicht ein natürliches Oxyd, sondern das künstliche, durch Glühen von kohlensaurem Manganoxydul im verschlossenen Tiegel erhaltene, Oxyd an, weil sich dies im Zustande gröfserer Zertheilung befindet. Das Oxyd wird mit Oel angerührt, im Tiegel geglüht, um das Oel zu verkohlen, und diese Operation einige Male wiederholt. Die schwarze kohlehaltige Masse wird pulverisirt, mit Oel zu einem steifen Teige geknetet, dieser in einen mit Kohle ausgefütterten Tiegel gebracht und darin mit Kohlenpulver bedeckt. Man erhitzt hierauf den Tiegel ohngefähr eine halbe Stunde lang bei Rothglühhitze, um die Masse zu trocknen und das Oel zu zerstören, lutirt dann den Deckel fest auf den Tiegel und setzt ihn anderthalb Stunden lang der heftigsten Hitze des Gebläseofen aus, welche der Tiegel zu ertragen im Stande ist.

Das Metall findet sich nach dem Erkalten des Tiegels in der Gestalt einer geschmolzenen halbkugelförmigen Masse am Boden desselben, ist aber noch nicht ganz rein, indem es Spuren von Kohlenstoff und Kiesel, aus der Asche der Holzkohle herrührend, enthält. Durch nochmaliges Schmelzen desselben im Kohlentiegel, unter Zusatz von etwas Borax, erhielt es John besser geflossen und glänzender und so frei von Kohle, dass beim Auflösen in einer Säure kein schwarzes Pulver zurückblieb.

Der Gebläseofen, welcher zu dieser Reduction und überhaupt zur Erzeugung hoher Temperaturen benutzt wird, ist von Sefström erfunden. Er besteht aus zwei Cylindern von starkem Eisenblech, einem äufseren von 20 Zoll Durchmesser und einem

inneren von 14 Zoll Durchmesser, welche aber, wie die Fig. 20 zeigt, luftdicht mit einander verbunden werden. Der innere Cylinder, der eigentliche Ofen, welcher der gröfseren Dauerhaftigkeit wegen auf Füfsen auf dem Boden des äufseren Cylinders aufruhen kann, ist mit einer über zwei Zoll starken Lage von feuerfestem Thon ausgefüttert (*b b*), und es gehen durch denselben und durch die Ausfütterung in gleicher Höhe vom Boden 8 Löcher von ½ Zoll Durchmesser (*c c*). An dem äufseren Cylinder befindet sich ein röhrenförmiger Ansatz (*d*), in welchem ein vom Blasebalge herkommendes Rohr einmündet. Wird der Blasebalg in Thätigkeit gesetzt, so tritt die Luft in den Raum zwischen den beiden Cylindern (*a a*) und geht dann durch die Oeffnungen *c* in den Ofenraum, wo sie die Verbrennung des daselbst befindlichen Brennmaterials (Kohlen oder Koaks, welche wenig Asche geben) bewirkt. Die Hitze ist dabei so grofs, dass Hessische Schmelztiegel, die man auf eine Unterlage in den Ofen bringt, zum Schmelzen gebracht werden können, und dass Gusseisen und Feldspath mit Leichtigkeit in Fluss kommen.

Fig. 20.



Das Mangan ist ein grauweifses Metall, welches im Aeufseren dem Gusseisen gleicht. Sein specifisches Gewicht ist nach John 8,013, während es Berthier 7,05 und Bergmann 6,85 fanden. Wegen der grofsen Aehnlichkeit mit dem Eisen könnte man erwarten, dass es fähig sei, magnetisch zu werden, indess ist die magnetische Kraft desselben zweifelhaft. Péclet hat zu zeigen versucht, dass das Mangan in sehr niederer Temperatur magnetische Polarität annehmen und behalten könne, dass es dieselbe aber in höherer Temperatur wieder verliere. Faraday konnte dies nicht bestätigen. Die geringe Verschiedenheit zwischen den Aequivalenten des Eisens, Mangans, Kobalts und Nickels — dieselben sind nämlich resp. 350, — 345, — 368 und 369 — ist bemerkenswerth, da sie von einer grofsen Aehnlichkeit in mehren anderen Beziehungen begleitet ist.

Das Mangan oxydirt sich schnell an der Luft; es zerfällt zu einem schwarzen Pulver. In Wasser gebracht bewirkt es Ent-

wickelung von Wasserstoffgas, und von den Säuren wird es mit grofser Heftigkeit aufgelöst. Man bewahrt es am besten, wie das Kalium, in Steinöl auf, oder in einer Flasche über Quecksilber, oder in zugeschmolzenen Glasröhren.

Verbindungen des Mangans.

Es sind fünf Oxydationsstufen des Mangans bekannt und ein intermediäres Oxyd oder eine Verbindung zweier Oxyde.

Namen.	Formel.	Zusammensetzung. Mangan.	Sauerst.	Mangan.	Sauerst.
Manganoxydul	MnO	100	29	77,5	22,5
Manganoxyd	Mn_2O_3	100	43,5	69,7	30,3
Mangansuperoxyd	MnO_2	100	58	63,3	36,7
Mangansäure	MnO_3	100	87	53,5	46,5
Uebermangansäure	Mn_2O_7	100	101	49,7	50,3
Rothes Manganoxyd od. Manganoxyduloxyd	Mn_3O_4 / MnO, Mn_2O_3	100	38,6	72,2	27,8

Manganoxydul. Formel: MnO. — Atomgewicht oder Aequivalent: 445 oder 35,6. — In 100: Mangan 77,5, Sauerstoff 22,5. — Dies ist das Oxyd, welches in den gewöhnlichen Mangansalzen, die mit den Magnesiasalzen isomorph sind, enthalten ist. Man kann es erhalten, indem man in einem Platintiegel ein Gemisch aus gleichen Theilen reinem Manganchlorür und kohlensaurem Natron und einer geringen Menge Salmiak bei Rothglühhitze schmilzt. Durch die zwischen den erstgenannten beiden Salzen stattfindende Reaction entstehen Chlornatrium und kohlensaures Manganoxydul, welches letztere in der Rothglühhitze zersetzt wird und Manganoxydul zurücklässt. Der Wasserstoff des Salmiaks reducirt zu gleicher Zeit zu Manganoxydul jeden Antheil eines höhern Oxyds, welcher in Folge einer Aufnahme von Sauerstoff aus der Luft etwa entstanden sein könnte. — Jedes höhere Oxyd des Mangans lässt sich auch dadurch in Oxydul verwandeln, dass man dasselbe in höchst fein zertheiltem Zustande in eine Porzellanröhre oder Glasröhre bringt, es dann zum Rothglühen erhitzt und Wasserstoffgas darüber leitet. Das Oxyd, welches man durch Glühen von salpetersaurem Manganoxydul erhält, wird von Turner als dasjenige empfohlen, welches am leichtesten desoxydirt wird. — Kohlensaures oder oxalsaures Manganoxydul bei Aus-

schluss der Luft geglüht, hinterlassen endlich ebenfalls Manganoxydul.

Das Manganoxydul ist ein grünes oder grau-grünes mehr oder weniger dunkles Pulver. Durch Wasserstoffgas bei möglichst niederer Temperatur dargestellt, absorbirt es begierig Sauerstoff aus der Luft, wird bald durch seine ganze Masse braun und kann selbst bisweilen ein Pyrophor sein. Durch Wasserstoffgas bei höherer Temperatur dargestellt, oder mittelst Alkali, wie oben angegeben, bereitet, oder im Essenfeuer geschmolzen, ist es aber beständig. Es löst sich leicht in Säuren und ist eine starke Base.

Giebt man ein Alkali zu der Auflösung eines Manganoxydulsalzes, so fällt weifses Manganoxydulhydrat nieder, welches äufserst rasch Sauerstoff aus der Luft absorbirt und braun wird. Auf einem Filter gesammelt und ausgewaschen, erhält man zuletzt ein schwarzbraunes Pulver, welches Manganoxydhydrat ist. Eine ähnliche Umänderung wird sogleich durch Einwirkung von Chlorwasser auf das weifse Hydrat, oder durch Vermischen der Auflösung eines Manganoxydulsalzes mit einer Auflösung von Chlorkalk hervorgebracht; es bildet sich dadurch nämlich Mangansuperoxydhydrat. Das Manganoxydul gleicht der Magnesia und dem Eisenoxydul darin, dass es aus seinen Auflösungen durch Ammoniak nicht vollständig gefällt wird.

Die Manganoxydulsalze sind so schwach röthlich gefärbt, dass die Färbung nur bei gröfseren Mengen sichtbar wird; eine stärkere röthliche Färbung, welche sie häufig zeigen, rührt entweder von einem Gehalte an Manganoxydsalze her und verschwindet dann durch desoxydirende Mittel, wie Schwefelwasserstoff und schweflige Säure, oder hat in einer Verunreinigung mit Kobaltsalz ihren Grund, welche durch einige Tropfen Schwefelammonium, die das Kobalt vor dem Mangan fällen, zu beseitigen ist (Völker; Annalen der Pharmacie und Chemie Bd. 59. S. 27). Früher glaubte man, dass es farblose und röthlich gefärbte Manganoxydulsalze von gleicher Constitution gäbe, und schloss auf verschiedene isomere Modificationen. Das Salpetersäure- und das Schwefelsäure-Salz, sowie das Chlorür, sind in Wasser leicht löslich, letztere beide ertragen Glühhitze ohne zersetzt zu werden. Das Kohlensäure-, Phosphorsäure-, Arsensäure-Salz sind unlöslich in Wasser. Das Verhalten der Auflösungen der Salze gegen Alkalien und Unterchlorigsäure-Salze ist vorhin beschrieben. Zweifach kohlensaure Alkalien fällen sie nicht. — Schwefelwasserstoff erzeugt darin keinen Niederschlag, wenn eine starke Säure vorhanden ist;

Schwefelwasserstoffammoniak fällt weifses oder fleischfarbenes Schwefelmangan, das auf Zusatz von verdünnter Essigsäure leicht gelöst wird; — gelbes Blutlaugensalz bringt einen weifsen, rothes Blutlaugensalz einen braunen Niederschlag hervor. Mit kohlensaurem Natron auf Platinbelch geglüht geben die Manganoxydulsalze eine blaugrüne Masse (mangansaures Natron); selbst Spuren von denselben und überhaupt von Manganverbindungen lassen sich auf die Weise leicht erkennen.

Manganoxyd. Formel: Mn_2O_3. — Atomgewicht oder Aequivalent: 990 oder 79,2. — In 100: Mangan 69,7, Sauerstoff 30,3. — Dies Oxyd kommt, jedoch selten, in Quadratoctaëdern krystallisirt, als Braunit vor, fast metallglänzend von braunschwarzer Farbe und 4,818 specifisches Gewicht. (Seite 440.) Das Hydrat desselben findet sich ebenfalls, sowohl krystallisirt als amorph, häufig in der Natur; es bildet die Mineralspecies Manganit und ist nach der Formel $M_2O_3 + HO$ zusammengesetzt (a. a. O.). Von dem Pyrolusit, dem Braunsteine, welchem es auch häufig beigemengt ist, unterscheidet es sich dadurch, dass es ein röthlich braunes, nicht ein graphitfarbenes, Pulver giebt. Das aus den Auflösungen der Manganoxydulsalze durch Alkalien gefällte Oxydulhydrat verwandelt sich an der Luft in Oxydhydrat (siehe oben), aus welchem man, durch vorsichtiges Entwässern, das reine Oxyd erhalten kann. Das Oxyd soll auch durch Rothglühen des Superoxyds, also auch des Rückstandes von der Zersetzung des salpetersauren Manganoxyduls erhalten werden, möchte aber so nur schwierig von constanter Beschaffenheit resultiren.

Das Manganoxyd färbt Glas violettroth; der Amethyst ist durch Manganoxyd gefärbter Quarz. In kalter Salzsäure und in mäfsig erwärmter Schwefelsäure löst es sich ohne Zersetzung auf. Die braune Lösung des Chlorids wird beim Erhitzen, unter Entweichen von Chlor, zu farbloser Chlorürlösung, die rothe Lösung des schwefelsauren Manganoxyds wird durch desoxydirende Körper äufserst leicht zu einer farblosen Lösung von schwefelsaurem Manganoxydul. Es ist als Base isomorph mit Thonerde und Eisenoxyd. Das Schwefelsäure-Salz bildet mit schwefelsaurem Kali einen Alaun (Mitscherlich).

Manganoxyduloxyd. Rothes Manganoxyd. — Formel: MnO, Mn_2O_3 oder Mn_3O_4. — Atomgewicht oder Aequivalent: 1435 oder 114,8. — In 100: Mangan 72,2, Sauerstoff 27.8 oder Manganoxydul 31,0, Manganoxyd 69,0. — Dies Oxyd entsteht stets, wenn irgend ein anderes Manganoxyd bei Zutritt der Luft sehr

heftig geglüht wird. Die niedere Oxydationsstufe nimmt also dabei Sauerstoff auf, die höheren Oxydationsstufen geben Sauerstoff ab. Es entspricht hinsichtlich seiner Zusammensetzung dem Eisenoxyduloxyd, dem Magneteisenstein. Bei Analysen stellt man, durch heftiges Glühen, immer dies so constante Oxyduloxyd dar; 100 zeigen 93 Oxydul an. Es bildet das Mineral Hausmannit (Schwarzmangan), welches sich vom Manganit dadurch unterscheidet, dass es an der Stelle des Wassers Manganoxydul enthält. Sein specif. Gew. ist 4,722; es giebt ein braunes Pulver (Seite 440). Berthier hat gefunden, dass Salpetersäure Manganoxydul aus der Verbindung auflöst und ein Hydrat des Superoxyds zurücklässt: 3 (MnO, Mn_2O_3) = 6 MnO und 3 MnO_2.

Mangansuperoxyd, Braunstein. Formel: MnO_2. — Atomgewicht oder Aequivalent: 545 oder 43,6. — In 100: Mangan: 63,3, Sauerstoff 36,7. — Das Manganerz, welches so häufig zur Darstellung des Chlors und des Sauerstoffs benutzt, und unter dem Namen Braunstein bekannt ist, ist Mangansuperoxyd (Seite 439). Der mineralogische Name Pyrolusit ist von πυϱ Feuer, und λυω ich wasche, gebildet, weil es zum Entfärben des Glases benutzt wird; Seite 299. Ilefeld und Ilmenau liefern beträchtliche Mengen dieses Erzes. Es besitzt Metallglanz und eine stahlgraue Farbe. Von den anderen Manganerzen, welche nicht selten statt seiner in den Handel kommen, unterscheidet es sich dardurch, dass es zerrieben ein grauschwarzes, graphitfarbenes Pulver giebt, während diese ein mehr oder weniger braunes Pulver liefern. Selbst geringe Beimengungen derselben werden an dem bräunlichen Stiche des Pulvers leicht erkannt.

Nach Göbel erhält man das Mangansuperoxyd durch vorsichtiges Schmelzen von kohlensaurem Manganoxydul mit chlorsaurem Kali und Auswaschen der geschmolzenen Masse. — Es bleibt auch zurück, wenn man salpetersaures Manganoxydul in gelinder Hitze zersetzt. — Durch gelindes Erhitzen der Hydrate wird es wohl am besten vollkommen frei von anderen Oxydationsstufen des Mangans erhalten. Hydrate desselben scheinen in grofser Menge zu existiren. Ein Hydrat: HO, MnO_2 scheidet sich bei der Zersetzung der Mangansäure als braunschwarzes Pulver aus (Mitscherlich). Durch Fällung einer Manganoxydulsalzlösung mit unterchlorigsauren Alkalien wird ein dunkelbraunes äufserst lockeres Hydrat: HO, 2 MnO_2 erhalten (Winkelblech, Dingler). Das ähnliche Hydrat, welches resultirt, wenn man durch eine mit überschüssigem kohlen-

sauren Natron vermischte Auflösung eines Manganoxydulsalzes Chlorgas leitet und den entstandenen Niederschlag, zur vollständigen Entfernung von Oxydulsalz, mit verdünnter Salpetersäure behandelt, entsprach, im Vacuo über Schwefelsäure getrocknet, ziemlich der Formel: HO, MnO_2. Eine Lösung von bromsaurem Manganoxydul lässt, nach Rammelsberg, ein schwarzes Hydrat: $HO, 3\,MnO_2$ fallen. Das durch Behandeln des Oxyduloxyds mit Salpetersäure zurückbleibende Superoxydhydrat ist, nach Berthier: $HO, 4MnO_2$ (siehe Manganoxyduloxyd).

Das Mangansuperoxyd verliert ein Viertheil seines Sauerstoffes bei gelinder Rothglühhitze und wird dabei zu Manganoxyd ($2\,MnO_2$ geben Mn_2O_3 und O); bei starker Hellrothglühhitze verliert es mehr Sauerstoff und wird zu Manganoxyduloxyd ($3\,MnO_2$ geben $MnO + Mn_2O_3$ und O_2) (siehe Seite 446). Es verbindet sich weder mit Säuren, noch mit Basen. Mit Schwefelsäure gekocht giebt es Sauerstoff aus, indem schwefelsaures Manganoxydul entsteht (II. 1. Seite 14). In Salzsäure löst es sich bei gelindem Erwärmen unter Freiwerden von Chlor und Entstehung von Manganchlorür, und wird daher in ausgedehntem Maafse zur Darstellung von Chlor benutzt (II. 1. Seite 415).

Prüfung des Braunsteins. Die zahlreichen Anwendungen des Braunsteins und der höheren Oxyde des Mangans überhaupt, welche von der Menge Sauerstoff abhängig sind, die dieselben liefern können, machen es nöthig, ein Mittel zu haben, wodurch sich schnell und leicht ihr Werth in dieser Hinsicht prüfen lässt. Der Werth dieser Oxyde ist genau der Menge von Chlor proportional, welche sie beim Behandeln mit Salzsäure entwickeln, und dies Chlor kann aus der Menge des Eisenvitriols berechnet werden, welche durch dasselbe höher oxydirt wird.

545 Thle. (1 Aeq.) reines Superoxyd können 443,2 Thle. (1 Aeq.) Chlor entwickeln, und diese sind im Stande (durch Wasserzerlegung) 3475 Thle. (2 Aeq.) krystallisirten Eisenvitriol in schwefelsaures Eisenoxyd umzuwandeln. Nämlich: Fe_2O_2 und Cl und HO geben Fe_2O_3 und HCl.

Es liefern also 50 Gran Superoxyd so viel Chlor, als zur höheren Oxydirung von 319 Gran (genauer 318,8 Gran) Eisenvitriol erforderlich ist, oder 5 Grm. Superoxyd so viel Chlor, als zur Oxydation von 31,9 Grm. Eisenvitriol erforderlich ist.

Hierauf gestützt wird die Prüfung auf folgende Weise ausgeführt. 50 Gran (oder 5 Grm.) des pulverisirten zu prüfenden Braunstein und 319 Gran (oder 31,9 Grm.) (oder eine andere nicht

weniger betragende Menge) des Eisenvitriols, wie man ihn in der Chlorimetrie (Seite 269) benutzt, werden abgewogen. Man giebt den Braunstein in eine Digerirflasche und übergieſst ihn darin mit ohngefähr $1\frac{1}{2}$ Unze starker Salzsäure und $\frac{1}{2}$ Unze Wasser. Nun setzt man von dem abgewogenen Eisenvitriol anfangs in gröſseren, dann in kleineren Abtheilungen so lange hinzu, bis eine mittelst eines Glasstabes herausgenommene Probe der Flüssigkeit, — welche man zuletzt etwas erwärmt, — in einem Tropfen einer Auflösung von rothem Blutlaugensalz, die man auf einen Porzellanteller gesprengt hat, eben anfängt, einen blauen Niederschlag zu erzeugen und bis die Flüssigkeit nicht mehr nach Chlor riecht, als Beweis, dass ein wenig Eisenvitriol überschüssig in derselben vorhanden ist. Durch Wägen des noch rückständigen Eisenvitriols wird die verbrauchte Quantität ermittelt; es mögen v Grane sein. Wenn der Braunstein das reine Superoxyd gewesen wäre, so würden 319 Gran (oder 31,9 Grm.) Eisenvitriol verbraucht worden sein, und diese würden nach Obigem 100 Proc. Superoxyd anzeigen; wenn aber der Braunstein nur theilweise aus Superoxyd bestand, so wird er eine verhältnissmäſsig kleinere Menge Eisenvitriol consumirt haben, aus welcher sich der Procentgehalt an Superoxyd durch die Proportion: $319 : 100 = v : x$. berechnen lässt. Angenommen, man habe nur 298 Gran (oder 29,8 Grm.) Eisenvitriol bei der Prüfung verbraucht, so enthielte der geprüfte Braunstein nur 93,4 Proc. Superoxyd, denn $319 : 100 = 298 : 93,4$, oder was dasselbe ist, so enthielten 100 Thle. des geprüften Braunsteins so viel nutzbaren Sauerstoff, als in 93,4 Thln. reinem Superoxyde enthalten ist. Man hat hiernach, um den entsprechenden Procentgehalt an Superoxyd zu erfahren, die Zahl der verbrauchten Grane des Eisenvitriols mit 0,313 zu multipliciren, hat also in unserm Falle $298 \times 0,313$. Eben so berechnet sich leicht, dass man die Procente an Chlor erfährt, welche der geprüfte Braunstein bei seiner Benutzung zu entwickeln im Stande ist, wenn man die Zahl der verbrauchten Grane Eisenvitriol mit 0,355 multiplicirt. Der fragliche Braunstein würde hiernach $298 \times 0,355 = 76$ Proc. Chlor liefern können.

Um diese Berechnungen unnöthig zu machen, mag die folgende Tabelle hier einen Platz finden.

Tabelle,

welche die, den verbrauchten Granen von Eisenvitriol entsprechenden Procente an Mangansuperoxyd und Chlor angiebt, wenn 50 Gran oder 5 Grm. Braunstein und 319 Gran oder 31,9 Grm. Eisenvitriol zur Prüfung genommen worden sind.

Rückständiger Eisenvitriol. Grane oder Decigrm.	Verbrauchter Eisenvitriol. Grane oder Decigrm.	Der Braunstein entspricht Procenten an Superoxyd.	Der Braunstein liefert Procente Chlor.	Rückständiger Eisenvitriol. Grane oder Decigrm.	Verbrauchter Eisenvitriol. Grane oder Decigrm.	Der Braunstein entspricht Procenten an Superoxyd.	Der Braunstein liefert Procente Chlor.
0	319	100	81,3	98	221	69	56,3
3	316	99	80,6	102	217	68	55,3
6	313	98	79,8	105	214	67	54,5
9	310	97	79,0	108	211	66	53,8
12	307	96	78,2	111	208	65	53,0
15	304	95	77,4	115	204	64	52,0
18	301	94	76,5	118	201	63	51,2
22	297	93	75,7	121	198	62	50,5
25	294	92	75,0	124	195	61	49,7
28	291	91	74,3	127	192	60	48,9
31	288	90	73,5	130	189	59	48,2
34	285	89	72,7	134	185	58	47,2
38	281	88	71,6	137	182	57	46,4
41	278	87	70,9	140	179	56	45,6
44	275	86	70,1	143	176	55	44,9
47	272	85	69,3	147	172	54	43,8
50	269	84	68,6	150	169	53	43,1
53	266	83	67,8	153	166	52	42,3
57	262	82	66,8	156	163	51	41,5
60	259	81	66,0	159	160	50	40,8
63	256	80	65,3	162	157	49	40,0
66	253	79	64,5	165	154	48	39,3
69	250	78	63,7	168	151	47	38,5
73	246	77	62,7	172	147	46	37,5
76	243	76	61,9	175	144	45	36,7
79	240	75	61,2	178	141	44	35,9
82	237	74	60,4	182	137	43	34,9
85	234	73	59,6	185	134	42	34,2
89	230	72	58,6	188	131	41	33,4
92	227	71	57,8	191	128	40	22,6
95	224	70	57,1				

Wie schon erwähnt, benutzt man bei der Prüfung des Braunsteins am besten den durch Weingeist ausgefällten Eisenvitriol, wie er auch bei der Chlorimetrie Anwendung findet (siehe Chlorimetrie und Eisenvitriol). Derselbe muss so lange an der Luft gelegen haben, dass er nicht mehr nach Weingeist riecht. Wird der Braunstein sehr fein pulverisirt angewandt, so erfolgt die Desoxydation und Auflösung durch den Eisenvitriol schon in der Kälte schnell; die gröberen Antheile verschwinden beim Erwärmen leicht. Die Prüfung erfordert wegen der stattfindenden Auflösung nur wenig Aufmerksamkeit. So lange die Flüssigkeit von dem Braunsteinpulver noch sehr schwarz erscheint, braucht man mit dem Zugeben des Eisenvitriols nicht ängstlich zu sein, erst wenn die Flüssigkeit anfängt, heller zu werden, setzt man vorsichtiger von dem Salze hinzu. Das rothe Blutlaugensalz muss frei von dem gelben Blutlaugensalze sein (Seite 270).

Die besten hier vorkommenden, von mir untersuchten, Braunsteinsorten zeigten nur einen Gehalt von 89 — 92 Procenten Superoxyd. Dass aus der Farbe des Pulvers die Qualität des Braunsteins leicht zu beurtheilen ist, wurde schon oben angeführt.

Es giebt noch viele andere Methoden zur Bestimmung des Werthes des Braunsteins, aber keine ist so bequem und leicht ausführbar, als die besprochene, welche Graham in seinem Lehrbuche ohne weitere Bemerkung mitgetheilt hat *).

Duflos sättigt eine Auflösung von Chlorbarium mit gewaschenem Schwefligsäuregas, und leitet in diese Flüssigkeit, welche in einem Kolben befindlich ist, das durch Uebergiefsen des zu prüfenden Braunsteins mit Salzsäure, in einem Gasentbindungsgefäfse, entwickelte Chlorgas. Es fällt schwefelsaurer Baryt nieder, aus dessen Menge die Menge des wirksamen Sauerstoffs des Braunsteins oder die Menge des Chlors, welche er entwickeln kann, leicht zu berechnen ist. 1 Aeq. (1455 Thle.) schwefelsaurer Baryt zeigt 1 Aeq. (100 Thle.) Sauerstoff und 1 Aeq. (443,2 Thle.) Chlor an. Man muss die mit schwefliger Säure gesättigte Chlorbariumlösung, während der Operation, möglichst gegen Zutritt der Luft schützen und sie, nach beendeter Operation, vor dem Abfiltriren des schwefelsauren Baryts, so lange sieden, als noch Schwefligsäuregas daraus entweicht.

*) Man hat sie häufig irrthümlich nach mir benannt, eben so wie die ähnliche Methode der Prüfung des Chlorkalks; mir steht aber kein anderes Verdienst zu als das, dieselben ansprechender gemacht zu haben. — Einen Druckfehler, welcher sich auf Seite 448 eingeschlichen hat, will ich hier sofort berichtigen; es muss nämlich daselbst, Zeile 4 und 5 von unten, anstatt der Zahl 0,355 die Zahl 0,255 stehen.

Gay-Lussac ermittelt ebenfalls die Menge von Chlor, welche der Braunstein zu liefern vermag, indem er das aus Salzsäure durch den Braunstein entwickelte Chlor in Kalkmilch treten lässt und die entstandene Chlorkalkflüssigkeit dann nach seinem chlorometrischen Verfahren prüft (siehe Ettling, Prüfung des Braunsteins von Giefsen, Ann. der Ch. u. Pharm. Bd. 43. S. 185).

Thomson und Berthier haben zuerst vorgeschlagen, den nutzbaren Sauerstoffgehalt des Braunsteins dadurch zu bestimmen, dass die Menge von Kohlensäure ermittelt werde, welche er beim Erhitzen mit einer Auflösung von Oxalsäure zu geben vermöge. Fresenius und Will benutzen zu dieser Prüfungsmethode den Seite 92 Fig. 8. bei der Alkalimetrie abgebildeten kleinen Apparat. Man bringt 2,98 Grm. des zu prüfenden Braunsteins, höchst fein gepulvert, in *A*, fügt das $2\frac{1}{2}$fache neutrales oxalsaures Kali oder neutrales oxalsaures Natron hinzu und so viel Wasser, dass das Kölbchen $\frac{1}{3}$ erfüllt wird; dann füllt man *B* zur Hälfte mit Schwefelsäure, setzt die Körke auf und wägt den Apparat. Man lässt nun, wie a. a. O. beschrieben, nach und nach Schwefelsäure aus *B* nach *A* treten, so lange noch Entwickelung von Kohlensäure stattfindet und so lange sich noch schwarzes Pulver von ungelöstem Braunstein zeigt; zuletzt deplacirt man das Kohlensäuregas durch Luft, welche man durch den Apparat saugt. Der Gewichtsverlust, welchen der Apparat beim Wägen zeigt, ergiebt die durch den Braunstein gebildete Menge von Kohlensäure. 2 Aeq. Kohlensäure (550 Thle.) entsprechen 1 Aeq. Mangansuperoxyd (545 Thle.) 1 Aeq. Sauerstoff (100 Thle.) und 1 Aeq. Chlor (443,2 Thle.). Da 2,98 Grm. Mangansuperoxyd genau 3 Grm. Kohlensäure entwickeln, so hat man, bei Anwendung von 2,98 Grm. Braunstein zur Prüfung, den Gewichtsverlust mit 100 zu multipliciren und das Product durch 3 zu dividiren, um den Gehalt an Superoxyd zu erfahren, oder richtiger, um die Menge Superoxyd zu erfahren, welcher 100 Thle. Braunstein entsprechen. Angenommen, der Gewichtsverlust habe 2,90 Grm. betragen, so enthält der Braunstein $\frac{290}{3} = 96,6\ \%$ Superoxyd, oder eine solche Menge von nutzbaren Sauerstoff, als dieser Menge Superoxyd entspricht. Die Menge Chlor, welche es entbinden kann, ergiebt die Tabelle Seite 449 *). Wenn der Braunstein Kohlensäure-Salze

*) Rammelsberg's Anfangsgründe der quantitativen mineralogisch und metallurgisch analytischen Chemie, enthalten auf Seite 102 u. f. eine Zusammenstellung der Methoden zur Prüfung des Braunsteins.

(von Kalk oder Baryt) enthält, und dies ist sehr gewöhnlich der Fall, muss derselbe, wie leicht einzusehen, vor der Prüfung nach dieser Methode, durch Digestion mit verdünnter Salpetersäure davon befreit werden und dies ist eine Unbequemlichkeit dieser Methode. Für alle Methoden gilt aber, dass man den Braunstein gut getrocknet zur Prüfung anwende und durch einen besonderen Trocknungsversuch die Menge der Feuchtigkeit bestimme, man erhält sonst nie übereinstimmende Resultate.

Mangansäure. Formel: $Mn O_3$. — Atomgewicht oder Aequivalent: 645 oder 51,6. — In 100: Mangan 53,5, Sauerstoff 46,5.

Die Mangansäure ist nicht im isolirten Zustande, sondern nur in Verbindung mit basischen Metalloxyden bekannt. Bei den Versuchen, sie aus ihren Salzen durch eine stärkere Säure auszuscheiden, ja schon beim Behandeln ihrer Salze mit Wasser, zerfällt sie nämlich sogleich in Uebermangansäure und Superoxyd (3 $Mn O_3$ können geben: 2 $Mn_2 O_7$ und MnO_2).

Wenn Braunstein mit einem Ueberschusse von Kalihydrat oder kohlensaurem Kali heftig geglüht wird, so entsteht mangansaures Kali, zugleich mit einem niedrigeren Oxyde des Mangans. (3 MnO_2 können geben MnO_3 und Mn_2O_3.) Die Neigung der Basen, sich mit einer Säure zu verbinden, veranlasst die Entstehung der Säure. Glüht man im offenen Tiegel, oder setzt man dem Gemische Salpeter oder chlorsaures Kali hinzu, so wird die Menge der Mangansäure durch den Sauerstoff der Luft oder des Salpeters und chlorsauren Kalis vermehrt, und man kann dann auch die niederen Oxydationstufen des Mangans anstatt des Braunsteins anwenden. Die erhaltene Masse ist dunkelgrün, fast schwarz und schon sehr lange unter dem Namen mineralisches Chamäleon bekannt; sie hat diesen Namen erhalten, weil die Auflösung derselben, welche anfangs eine grüne Farbe besitzt, bald roth und zuletzt farblos wird (siehe unten). Glüht man auf gleiche Weise Natron, Baryt oder Strontian, also die stärkeren alkalischen Basen, oder deren Salpetersäure-Salze mit Manganoxyden, so bilden sich Mangansäure-Salze derselben. Salze anderer Basen sind nicht gekannt. Das Baryt- und Strontian-Salz sind grün, in Wasser unlöslich; das Kalium- und Natron-Salz sind dunkelgrün und nur in Alkalilauge ohne Zersetzung, das heifst mit grüner Farbe, löslich, sie geben mit Wasser eine prächtig rothe Lösung von Uebermangansäure-Salz unter Ausscheidung von Superoxyd (siehe unten). Die Gegenwart von freiem Alkali in dem Chamäleon, verursacht, dass sich dasselbe

mit grüner Farbe in Wasser löst, also ohne dass sogleich Zersetzung der Mangansäure stattfindet. Auf Zusatz einer Säure tritt aber sofort die Zersetzung ein, und deshalb erfolgt sie auch beim Stehen an der Luft allmälig (durch die Kohlensäure), die Lösung wird violett, dann hellroth, zuletzt farblos, indem die anfangs entstandene Uebermangansäure später in Sauerstoff und Superoxyd zerfällt, welches letztere zu Boden sinkt, so dass in der Flüssigkeit keine Spur von Mangan zurückbleibt. Desoxydirende, das heifst leicht oxydirbare Substanzen, z. B. schweflige Säure, arsenige Säure, Schwefelwasserstoff und organische Stoffe, (z. B. Papier) bewirken diese Zersetzung augenblicklich, entfärben also die Lösung des Chamäleons augenblicklich.

Das mangansaure Kali kann in Krystallen erhalten werden. Zur Darstellung derselben übergiefst man die durch Schmelzen von 1 Thl. feingepulverten Braunstein und 2 bis 3 Thln. Kalihydrat oder 3 Thln. Salpeter erhaltenen schwarzgrünen Massen mit wenig Wasser, lässt das Unlösliche sich absetzen, decanthirt die Lösung (sie darf nicht durch Papier filtrirt werden, weil Papier zersetzend wirkt) und lässt sie im Vacuo über Schwefelsäure verdampfen. Die entstandenen Krystalle sind dunkelgrün und haben die Form des schwefelsauren und chromsauren Kalis, mit denen das Salz isomorph ist. Wie sich die Krystalle gegen Wasser verhalten, ist vorhin gesagt worden. Das mangansaure Natron ist zu leicht löslich, als dass es krystallisirt erhalten werden könnte (Mitscherlich). — Mangansaurer Baryt bleibt als grünes Pulver zurück, wenn man die durch Schmelzen von salpetersaurem Baryt mit Manganoxyden erhaltene blaugrüne Masse mit kochendem Wasser behandelt. Löst man in einem schmelzenden Gemische von Barythydrat und chlorsaurem Kali fein gepulvertes Mangansuperoxyd, so entstehen Chlorkalium und mangansaurer Baryt, von denen das erstere durch Wasser entfernt werden kann (Wöhler). Eine mit Barytwasser vermischte Lösung von übermangansaurem Baryt soll beim Stehen an der Luft Krystalle von mangansaurem Baryt geben.

Uebermangansäure. Formel: Mn_2O_7. — Atomgewicht oder Aequivalent: 1390 oder 111,2. — In 100: Mangan 49,5, Sauerstoff 50,3. — Die Uebermangansäure kann in freiem Zustande und als wässerige Säure erhalten werden. Die Art und Weise der Darstellung derselben gründet sich auf die Eigenschaft der Mangansäure, in Uebermangansäure und Mangansuperoxyd zu zerfallen, wenn man sie aus einem ihrer Salze durch eine stärkere Säure

deplacirt (3 MnO_3 geben Mn_2O_7 und MnO_2). Wird mangansaurer Baryt, fein zerrieben, mit Wasser übergossen und durch die erforderliche Menge von Salpetersäure zersetzt, so resultirt eine prächtig carminrothe Lösung von Uebermangansäure. Anstatt des mangansauren Baryt kann natürlich auch übermangansaurer Baryt (siehe unten) genommen werden (Mitscherlich).

Bei Mitscherlich's Versuchen mit der freien Säure zeigte dieselbe nicht mehr Beständigkeit als das Wasserstoffsuperoxyd, indem sie sehr langsam schon bei gewöhnlicher Temperatur, sehr schnell bei 30 bis 40° C. unter Entwickelung von Sauerstoffgas und Abscheidung von Superoxydhydrat zersetzt wurde (Mn_2O_7 giebt 2 MnO_2 und 3 O). Die Lösung lässt sich daher nicht concentriren. An oxydirbare Körper tritt sie mit der gröfsten Leichtigkeit Sauerstoff ab, unter Ausscheidung von Superoxyd, welches, wenn die Lösung sehr verdünnt war, kaum zu bemerken ist, so dass dieselbe farblos erscheint. Die Säure gehört in der That zu den kräftigsten Oxydationsmitteln; schweflige Säure, salpetrige Säure, Jod, Phosphor, selbst Wasserstoff, werden sogleich oxydirt, eben so die meisten organischen Körper, weshalb sie in hohem Grade bleichend wirkt (so auf Lackmus, Indigo, Krapp,) und nicht durch Papier filtrirt werden kann ohne Zersetzung zu erleiden.

Hünefeld giebt an, die Säure in einem Zustande von Beständigkeit erhalten zu haben, welcher gestattete, sie aufzubewahren, einzudampfen, wieder aufzulösen u. s. w. Er wusch mangansauren Baryt mit heifsem Wasser, wodurch derselbe in Mangansuperoxyd und übermangansauren Baryt zerfiel, und fügte dann die zur Neutralisation des Baryts genau erforderliche Menge Phosphorsäure hinzu. Die dadurch in Freiheit gesetzte Uebermangansäure wurde durch Wasser ausgezogen, die Lösung zur Trockne verdampft und die zurückgebliebene Säure durch nochmaliges Auflösen und Eindampfen in Gestalt einer rothbraunen strahlig krystallinischen Masse erhalten, welche an einigen Stellen den Glanz des Indigos zeigte und in Wasser gänzlich auflöslich war.

Die Salze der Uebermangansäure haben sämmtlich eine prächtig purpurrothe Farbe; sie sind sämmtlich in Wasser löslich, das Silbersalz schwerlöslich, das Kalisalz etwas schwerlöslich und ihre Lösungen werden durch oxydirbare (desoxydirende) Körper gerade so zersetzt (entfärbt) wie die Lösung der Säure selbst. Im trocknen Zustande verpuffen sie mit brennbaren Körpern, zum Theil schon beim Reiben, wie die Chlorsäure-Salze; beim Erhitzen

geben sie Sauerstoff aus mit Zurücklassung von Mangansäure-Salz.

Das übermangansaure Kali: KaO, Mn_2O_7, welches den Ausgangspunkt zur Darstellung der meisten andern Salze abgiebt, entsteht, wie oben Seite 452 gesagt, wenn man mangansaures Kali mit Wasser behandelt (3 KaO, MnO_3 können geben: KaO, Mn_2O_7 und 2 KaO und MnO_2). Zur Darstellung desselben behandelt man also das rohe mangansaure Kali, das *Chamäleon minerale*, mit so viel heifsem Wasser, dass eine rothe Lösung entsteht, lässt absetzen, decanthirt, oder filtrirt durch Asbest, dampft rasch ein und lässt krystallisiren. Gregory hat eine besondere Methode zur Bereitung des mangansauren Kalis für die Darstellung des übermangansauren Kalis gegeben. Man vermischt, nach ihm, feingepulverten Braunstein mit 3½ Thln. chlorsaurem Kali, setzt dies Gemisch zu 5 Thln. in sehr wenig Wasser aufgelösten Kalihydrat hinzu, dampft zur Trockne, zerreibt den Rückstand und glüht ihn, ohne dass er schmilzt, im Platintiegel bei gelinder Rothglühhitze, kocht mit Wasser, dampft schnell ein, decanthirt und lässt krystallisiren. Durch Umkrystallisiren aus einer heifsen Lösung sind die Krystalle zu reinigen.

Das übermangansaure Kali bildet dunkel purpurrothe, fast schwarze, 2 und 2gliedrige Krystalle, welche, nach Mitscherlich, mit dem überchlorsauren Kali isomorph sind, und damit zusammen krystallisiren (Wöhler) und sich in 16 Thln. kaltem Wasser auflösen. Beim Erhitzen giebt das Salz Sauerstoff aus und wird zu mangansaurem Kali. Eine geringe Menge desselben färbt eine sehr beträchtliche Menge Wasser roth. Concentrirte Lösungen können, ohne Zersetzung zu erleiden, gekocht werden. Durch Kali wird eine sehr verdünnte Auflösung grün gefärbt, indem mangansaures Kali entsteht, was eine sehr bemerkenswerthe Zersetzung ist. (KaO, Mn_2O_7 und KaO können geben 2 KaO, MnO_3 und O.) Schwefelsäure und Salpetersäure deplaciren die Uebermangansäure und diese zerfällt, je nach Concentration der Säure und Temperatur verschieden schnell, in Sauerstoff und Superoxyd. Desoxydirende Körper zersetzen sie wie angegeben. Wird eine concentrirte warme Auflösung des Salzes mit einer Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd vermischt, so scheiden sich beim Erkalten ausgezeichnet schöne Krystalle von übermangansaurem Silberoxyd aus, da diese 109 Thle. kaltes Wasser zur Auflösung bedürfen (Mitscherlich).

Uebermangansaures Natron bildet sich, wie das Kalisalz, durch Behandeln von mangansaurem Natron mit Wasser. Es

ist aber so leicht löslich, dass es nicht krystallisirt erhalten werden kann.

Uebermangansaures Ammoniumoxyd: AmO, Mn_2O_7 wird durch wechselseitige Zersetzung des Silbersalzes mit Chlorammonium erhalten. Man reibt 1 Aeq. des Silbersalzes mit der Lösung von 1 Aeq. Chlorammonium zusammen, es entstehen Chlorsilber und übermangansaures Ammoniumoxyd, dessen Lösung beim Verdampfen Krystalle giebt, welche mit dem Kalisalze isomorph sind.

Uebermangansaurer Baryt, Strontian, Kalk und Magnesia können wie das Ammoniumsalz erhalten werden. Die drei letzteren Salze sind zerfliefslich, das Barytsalz schiefst in Krystallen nach der Form des wasserfreien schwefelsauren Natrons an (Mitscherlich). Zersetzt man in Wasser suspendirten, fein zerriebenen, mangansauren Baryt durch einen Strom Kohlensäuregas, so resultirt eine Lösung von übermangansaurem Baryt, welche beim Verdampfen Krystalle des Salzes liefert. Wird die Lösung mit Barytwaser versetzt, so scheiden sich allmälig Krystalle von mangansaurem Baryt aus (Seite 453).

Mangansulfuret, Schwefelmangan: MnS. — In 100: Mangan 63,3, Schwefel 36,7. In der Natur, in Würfeln krystallisirt, als Manganglanz (Manganblende, Alabandin). — Mangan und Schwefel schmelzen nicht zu Schwefelmangan zusammen, aber durch Erhitzen eines Gemisches von Manganoxyden oder kohlensaurem Manganoxydul mit Schwefel wird, unter Entwickelung von schwefliger Säure, als Rückstand, Schwefelmangan erhalten. Es entsteht auch, wenn man die ebengenannten Manganverbindungen und das Schwefelsäure-Salz in einem Strome Schwefelwasserstoffgas oder Schwefelkohlenstoffdampf erhitzt.

Das Schwefelmangan ist ein grünes Pulver oder eine grüne Masse; es wird selbst von schwachen Säuren, wie Essigsäure, unter Entwickelung von Schwefelwasserstoff zersetzt. An der Luft oxydirt es sich allmälig, und unter Zutritt der Luft erhitzt, entsteht Oxyduloxyd unter Entweichen von schwefliger Säure.

Aus den Lösungen der Manganoxydulsalze fällt Ammoniumsulphhydrat fleischfarbenes Schwefelmangan in hydratischem Zustande, welches schon beim Trocknen unter Dunkelfärbung zersetzt wird. Durch Einleiten von Schwefelwasserstoffgas in eine völlig neutrale Auflösung von essigsaurem Manganoxydul erhielt Völker ein fast rothes Schwefelmangan, das ohne Umänderung zu erleiden, getrocknet werden konnte und alkalisch reagirte, sich in,

selbst sehr verdünnter, Essigsäure, unter Ausscheidung von Schwefel, auflöste und beim Erhitzen Schwefel ausgab. Es bestand aus 60 Mangan, 38 Schwefel, 2 Wasser. Wegen der Löslichkeit in Essigsäure war die Ausbeute bei der Bereitung nur gering.

Glüht man schwefelsaures Manganoxydul unter Wasserstoffgas, so resultirt ein Oxysulphuret: MnO, MnS, welches heller grün ist, als das Sulphuret. Es ist luftbeständig, verbrennt beim Erhitzen zu Oxyduloxyd und löst sich in Säuren unter Entwickelung von Schwefelwasserstoff (Arfvedson). Wird schwefelsaures Manganoxydul mit $1/5$ Kienrufs und dem dreifachen Gewichte kohlensauren Kalis und Schwefels anfangs gelinde erhitzt, zuletzt geglüht und die Masse mit Wasser ausgezogen, bei möglichstem Ausschluss der Luft, so bleiben dunkelrothe glimmerartige Blättchen einer Verbindung: 3 MnS, KaS zurück (Völker). Mit kohlensaurem Natron anstatt des kohlensauren Kalis wird eine analoge Natriumverbindung erhalten.

Das dem Mangansuperoxyd proportionale Supersulphuret: MnS_2, welches dem Schwefelkies entspricht, ist neuerlichst in Ungarn, in Thon und Gyps mit Schwefel vorkommend, angetroffen worden. Es ist, wie Manganglanz, tessular krystallisirt und hat als Mineralspecies den Namen Hauerit erhalten.

Phosphormangan. Durch Erhitzen von Manganchlorür in einem Strome Phosphorwasserstoffgas wird ein metallglänzendes Phosphormangan erhalten (H. Rose).

Kieselmangan. Ein Gemenge von Manganoxyd und Kieselsäure bei sehr hoher Temperatur durch Kohle reducirt, giebt, nach Sefström, einen stahlgrauen Regulus, welcher 8 bis 10% Kiesel enthält. Derselbe löst sich nicht in Königswasser, was Berzelius zu der Annahme veranlasst, es werde das Mangan durch den Kiesel in eine unlösliche Modification verwandelt.

Manganchlorür, Chlormangan. — Wasserfrei: MnCl. — At.-Gew. oder Aeq. 788,2 oder 63,06. In 100: Mangan 43,8 Chlor 56,2. Krystallisirt, wasserhaltig: MnCl + 4HO. — Atomgew. oder Aequival.: 1238,2 oder 99. — In 100: Manganchlorür 63,6 Wasser 36,4. Die farblosen, heifs bereiteten, Auflösungen irgend eines der Oxyde des Mangans oder des kohlensauren Manganoxyduls, in Salzsäure, enthalten dies Chlorür. Es findet sich daher in dem Rückstande von der Bereitung des Chlors aus Salzsäure und Braunstein, und kann daraus, für technische Anwendung in der Färberei rein genug, dargestellt werden. Die für diese Anwendung nachtheilige Verunreinigung mit Eisenchlorid lässt sich

auf folgende Weise entfernen. Man dampft den fraglichen Rückstand ein, zur Entfernung der freien Säure, verdünnt mit Wasser und kocht die Flüssigkeit mit etwas kohlensaurem Manganoxydul, nämlich mit soviel, dass eine abfiltrirte Probe durch Blutlaugensalz völlig weifs, nicht bläulich gefällt wird, als Beweis, dass keine Spur von Eisen darin vorhanden. Das kohlensaure Manganoxydul scheidet das Eisenoxyd ab, während sich Manganchlorür löst. Man kann auch den in Rede stehende Rückstand zur Trockne verdampfen und die trockene Salzmasse erhitzen, bis eine mit Wasser ausgewaschene Probe derselben, wie angegeben, durch Blutlaugensalz weifs gefällt wird. Beim Erhitzen verflüchtigt sich theils das Eisenchlorid, theils entsteht daraus Eisenoxyd, indem Salzsäure entweicht (Everitt). Es ist klar, dass Kalk, Baryt, auch Kobalt und Kupfer, welche, wenn sie in dem Braunstein vorkommen, mit in die Salzsäurelösung eingehen, auf diese Weise nicht entfernt werden. Eine etwas reinere Lösung lässt sich erhalten, wenn man den Braunstein vor der Benutzung zur Entwickelung von Chlor mit Salpetersäure digerirt. — Erhitzt man höchst fein gepulverten Braunstein mit der Hälfte seines Gewichtes Salmiak sehr allmälig bis zum Glühen, so enthält der Rückstand Manganchlorür, das durch Wasser ausgezogen werden kann (Faraday, Liebig und Wöhler).

Die Auflösung des Manganchlorürs giebt, wenn sie in höherer Temperatur concentrirt wird, beim Erkalten eine röthliche körnig-krystallinische Salzmasse, wenn man sie langsam verdunsten lässt, röthliche Tafeln, welche nach der Formel: $Mn\,Cl + 4\,HO$, zusammengesetzt sind. In Wasser ist dies wasserhaltige Manganchlorür sehr leicht löslich, es ist selbst etwas zerfliefslich; auch von Alkohol wird es aufgenommen.

Um das wasserfreie Chlorür aus dem wasserhaltigen zu erhalten, muss man dasselbe in einem Strome trocknen Salzsäuregases entwässern. Direct resultirt das wasserfreie Chlorür, wenn man über kohlensaures Manganoxydul oder ein Manganoxyd in hoher Temperatur trocknes Salzsäuregas leitet. Es schmilzt leicht und erstarrt zu einer röthlichen blättrigen Masse. Es ist nicht flüchtig. Beim Erhitzen an der Luft wird es, durch die Feuchtigkeit derselben, allmälig zerlegt, es färbt sich dunkel, zuletzt schwarz, indem Salzsäure entweicht und Oxydul-Oxyd sich bildet, das beim Behandeln mit Wasser als ein rothes Pulver ungelöst bleibt. Diese Zersetzung erfolgt auch, wenn man das wasserhaltige Chlorür durch Erhitzen an der Luft zu entwässern sucht; ein Zusatz von

Salmiak würde hier, wie in ähnlichen Fällen, dieser Zersetzung vorbeugen. 100 Thle. Wasser lösen, nach Brandes, bei 10° C. 38,3 Thle. des wasserfreien Chlorürs auf; bei 30° C. 46,2 Thle. und bei 63° C. 55 Thle. In höherer Temperatur nimmt die Auflöslichkeit ab. Absoluter Alkohol vermag über die Hälfte seines Gewichts von dem Chlorür aufzulösen; die Auflösung ist grün und giebt beim Verdampfen im Vacuo ein Alkoholat, welches 2 Aeq. Alkohol enthält.

Manganchlorid. Mn_2Cl_3. — Wenn man Manganoxyd: Mn_2O_3 in der Kälte mit Salzsäure behandelt, so resultirt eine tiefbraune Lösung worin sich das dem Oxyd proportionale Chlorid befindet. Die Lösung dunstet fortwährend Chlor ab und verwandelt sich schon bei sehr gelindem Erwärmen, unter Ausgabe von Chlor, in eine farblose Chlorürlösung. Desoxydirende Körper bewirken diese Verwandlung ebenfalls und augenblicklich. — Ob die dunkle Flüssigkeit, welche beim Uebergiefsen von Braunstein mit Salzsäure in der Kälte entsteht, dasselbe Chlorid enthält oder ein dem Superoxyd proportionales Chlorid, ist noch nicht entschieden.

Mangansuperchlorid. Mn_2O_7. — Diese der Uebermangansäure entsprechende Chlorverbindung des Mangans erhielt Dumas, als er in einer tubulirten Retorte mangansaures Kali mit concentrirter Schwefelsäure übergoss und allmälig kleine Mengen von geschmolzenem Chlornatrium oder Chlorkalium hinzufügte. Sie ist ein grünlichgelbes Gas, das sich bei 0 zu einer grünlichbraunen Flüssigkeit verdichtet, welche an der Luft rothe Nebel von Uebermangansäure und Salzsäure ausgiebt, in Folge der Zersetzung durch die Feuchtigkeit der Luft. H. Rose bemerkt, dass diese Verbindung möglicher Weise dem chromsauren Chromsuperchlorid ähnlich zusammengesetzt, also ein Acisuperchlorid sein könne.

Manganbromür: MnBr, und Manganjodür: MnJ, entstehen beim Auflösen von kohlensaurem Manganoxydul in Brom- und Jodwasserstoffsäure und schiefsen, beim Verdunsten dieser Lösungen, in wasserhaltigen, an der Luft zerfliefslichen Krystallen an. Beim Erhitzen unter Luftzutritt werden beide sehr leicht zersetzt (siehe Manganchlorür).

Manganfluorür: MnFl. — Kohlensaures Manganoxydul löst sich in überschüssig vorhandener Fluorwasserstoffsäure zu diesem Fluorür, welches sich beim Verdampfen, wo der Ueberschuss an Säure entweicht, theils als röthliches Pulver, theils in

kleinen röthlichen Krystallen ausscheidet. Es erträgt Glühhitze ohne Zersetzung zu erleiden (Berzelius).

Kieselmanganfluorür 3 Mn Fl, 2 Si Fl_3. Durch Auflösen von kohlensaurem Manganoxydul oder des vorigen Salzes in Kieselflusssäure und Abdampfen der Auflösung erhält man es wasserhaltig in röthlichen Krystallen, welche beim Erhitzen zuerst 21 Aeq. Wasser, dann Fluorkieselgas ausgeben mit Zurücklassung von Manganfluorür (Berzelius).

Manganfluorid: Mn Fl_3, kann durch Auflösen von natürlichem Oxydhydrat in Flusssäure und freiwilliges Verdunsten dieser tiefrothen Lösung in braunen oder rubinrothen Krystallen erhalten werden. Beim Verdünnen der Lösung und beim Kochen lässt sie ein braunes basisches Salz (Oxyfluorid) fallen; Ammoniak fällt aus derselben Oxydhydrat.

Mangansuperfluorid: Mn_2 Fl_7. Wird ein Gemenge aus 2 Thln. rohem mangansauren Kali (*Chamaeleon minerale* Seite 452), und 1 Thl. Flussspath in einer Platinretorte mit Vitriolöl übergossen, so entwickelt sich ein gelber Dampf, der sich an der Luft purpurroth färbt. (Siehe oben Mangansuperchlorid.) Kommt der Dampf mit Glas in Berührung, so entstehen Fluorkieselgas und Uebermangansäure und in Wasser löst er sich zu einer rothen Flüssigkeit, welche Uebermangansäure und Flusssäure enthält. Kupfer, Quecksilber und Silber, nicht Gold und Platin, werden von dieser Flüssigkeit aufgelöst; beim Verdampfen derselben entweichen Sauerstoffgas und Flusssäure und es bleibt Manganfluorür (Wöhler).

Mangancyanür: MnCy. — Aus der neutralen Auflösung der Manganoxydulsalze fällt Cyankalium diese Verbindung als graugelben Niederschlag, auflöslich in einem Uebermaafse des Fällungsmittel und durch Säure leicht zersetzbar. Die Lösung des Cyanürs in Cyankalium enthält, nach Gmelin, ein dem gelben Blutlaugensalze entsprechendes Kalium-Mangancyanür (2 Ka Cy, Mn Cy). Lässt man dieselbe in der Wärme verdunsten, so oxydirt sich ein Theil des Mangans und scheidet sich als Oxydhydrat aus, so dass in der Flüssigkeit dann Mangancyanid vorhanden ist, verbunden mit Cyankalium zu einem, dem rothen Blutlaugensalze ähnlichen Kalium-Mangancyanid: 3 Ka Cy, Mn_2 Cy_3. Die braune Flüssigkeit liefert beim Verdampfen kleine rothbraune Krystalle des wasserfreien Salzes und giebt in Metallsalzlösungen sehr characteristische Fällungen, so in Eisenoxydullösung einen hellblauen, in Bleisalzlösung einen braunen Niederschlag (Rammelsberg).

Manganrhodanür (Sulphocyanmangan, Schwefelcyanmangan): MnRh oder MnC_2NS_2. Durch Auflösen von kohlensaurem Manganoxydul in Rhodanwasserstoffsäure und Abdampfen der Lösung über Schwefelsäure erhält man das Salz mit 3 Aeq. Wasser krystallisirt, welche beim Erhitzen auf 160 — 170⁰ fortgehen. In höherer Temperatur giebt das Salz Cyangas, Stickgas und viel Schwefelkohlenstoff mit Hinterlassung von Kohle und Schwefelmangan. Es löst sich in Wasser und Weingeist leicht (Meitzendorff).

Schwefelsaures Manganoxydul. Wasserfrei. Formel: MnO, SO_3. — Atomgewicht oder Aequivalent: 945 oder 75,6. — In 100: Manganoxydul 47, Schwefelsäure 53. — Man erhält schwefelsaures Manganoxydul durch Auflösen von kohlensaurem Manganoxydul in verdünnter Schwefelsäure oder Erhitzen irgend eines Manganoxyds mit concentrirter Schwefelsäure, so als Rückstand bei der Darstellung des Sauerstoffgases aus Braunstein und Schwefelsäure. Da der Braunstein, so wie die natürlichen Manganoxyde überhaupt, gewöhnlich Eisenoxyd enthält, so entsteht gleichzeitig schwefelsaures Eisenoxyd, von welchem das Mangansalz getrennt werden muss. Dies geschieht am leichtesten durch mäfsig starkes Glühen, wodurch das Eisensalz unter Entwickelung von Schwefelsäure zerlegt wird, während das Mangansalz keine Zersetzung erleidet. Man behandelt daher Braunstein mit concentrirter Schwefelsäure, dampft zur Trockne und glüht den Rückstand, wonach Wasser daraus eisenfreies schwefelsaures Manganoxydul aufnimmt. — Man kann auch gleiche Theile Braunstein und Eisenvitriol mengen, das Gemenge austrocknen und glühen, wobei die Schwefelsäure des Eisenvitriols auf den Braunstein wirkt. — In England bereitet man eine eisenfreie Auflösung des Salzes, behufs der Benutzung zum Färben, auf folgende Weise: Man glüht Braunstein mit ohngefähr $\frac{1}{10}$ seines Gewichts Steinkohlenpulver in einer Leuchtgasretorte, löst das so gebildete Manganoxydul in Schwefelsäure, zuletzt unter Hinzufügung von etwas Salzsäure, dampft zur Trockne und glüht den Rückstand wieder in der Gasretorte. Wasser nimmt aus demselben nur reines schwefelsaures Manganoxydul auf.

Die auf die eine oder andere Weise erhaltene Auflösung des schwefelsauren Manganoxyduls giebt beim Verdampfen und Stehenlassen Krystalle, jedoch nicht leicht. Die Krystalle, welche unterhalb 6⁰ C. entstehen, enthalten 7 Aeq. Wasser und haben die Gestalt des Eisenvitriols. Die Krystalle, welche sich zwischen

7 und 20° C. bilden, enthalten 5 At. Wasser und sind mit dem Kupfervitriol isomorph. Bei einer höheren Temperatur, nämlich zwischen 20 und 30° C., bekommt man Krystalle, welche 4 Aeq. Wasser enthalten und welche eine gerade rhombische Säule darstellen, eine Form, welche auch das schwefelsaure Eisenoxydul und andere analoge Schwefelsäure-Salze zeigen können (Mitscherlich). Das letztere Salz entlässt bei 115° C. 3 Aeq. Wasser, hält aber das letzte Aequivalent Wasser, wie die anderen Schwefelsäure-Salze der Magnesiagruppe, selbst noch bei 200° C. zurück. Kühn hat gefunden, dass sich beim Eindampfen einer stark sauren concentrirten Auflösung des schwefelsauren Manganoxyduls ein körniges Salz ausscheidet, welche nur 1 Aeq. Wasser enthält. Von den angeführten wasserhaltigen Salzen ist das mit 4 At. Wasser das gewöhnlich vorkommende. Das wasserfreie schwefelsaure Manganoxydul löst sich nach Brandes in 2 Thln. Wasser von 15° C. und in 1 Thl. Wasser von 50° C., in heifserem Wasser aber in geringerer Menge. Alkohol löst es nicht auf.

Mit schwefelsaurem Kali und schwefelsaurem Ammoniumoxyd bildet das schwefelsaure Manganoxydul Doppelsalze, welche 6 Aeq. Wasser enthalten, nämlich nach der Formel: $KaO, SO_3 + MnO, SO_3 + 6\,HO$ und $AmO, SO_3 + MnO, SO_3 + 6\,HO$. Es ist in denselben also das 1 Aeq. Halhydratwasser des Salzes mit 7 Aeq. Wasser, durch schwefelsaures Kali vertreten.

Schwefelsaures Manganoxyd: $Mn_2O_3, 3\,SO_3$. Wenn man künstlich bereitetes Mangansuperoxyd oder das durch Erhitzen desselben erhaltene braune Oxyd mit concentrirter Schwefelsäure digerirt, so verwandeln sie sich in ein tiefgrünes Pulver, und zwar ersteres unter Entwickelung von Sauerstoffgas. Lässt man die Masse allmälig Feuchtigkeit anziehen oder setzt man etwas Wasser hinzu unter Vermeidung von starker Erhitzung, so entsteht eine prächtig kirschrothe Auflösung, welche schwefelsaures Manganoxyd enthält. Das grüne Pulver scheint das wasserfreie Salz zu sein. Erhitzt man die rothe Lösung, so scheidet sich ein braunes Oxyd aus; verdünnt man dieselbe mit Wasser, so nimmt sie eine braune Farbe an und nach wenigen Augenblicken scheidet sich ein braunes Oxyd daraus ab; setzt man jetzt concentrirte Schwefelsäure in reichlicher Menge hinzu, so löst sich dies mit rother Farbe wieder auf. Unter noch nicht gekannten Umständen erhält man aber Lösungen des Oxyds in Schwefelsäure, die durch Wasser nicht zersetzt werden, sondern dabei die rothe Farbe behalten. Kali fällt aus den rothen Lösungen braunes Oxydhydrat.

Desoxydirende Substanzen entfärben dieselben augenblicklich, indem sie sie in eine Oxydulsalzlösung verwandeln. Vermischt man die concentrirten rothen Lösungen mit einer gesättigten Lösung von schwefelsaurem Kali, so erhält man, nach dem Verdampfen in gelinder Wärme bis zur Syrupsconsistenz, beim Erkalten den Manganalaun in Octaëdern krystallisirt, der hinsichtlich seiner Zusammensetzung mit dem Thonerdealaun correspondirt (Seite 331). Durch Wasser wird derselbe zersetzt. Mit schwefelsaurem Ammoniumoxyd wird auf gleiche Weise ein Ammoniak-Manganalaun erhalten.

Unterschwefligsaures Manganoxydul entsteht beim Hindurchleiten von Schwefligsäuregas durch Wasser, worin Braunstein suspendirt ist, wie es bei der Darstellung der Unterschwefelsäure erläutert wurde (II. 1. S. 312). Durch vorsichtiges Zugeben von Barytwasser kann man das gleichzeitig entstandene Schwefelsäure-Salz entfernen; die abfiltrirte Flüssigkeit hinterlässt beim Eindampfen eine zerfliefsliche Salzmasse.

Schwefligsaures Manganoxydul erhält man als röthlichweifses Pulver, wenn man kohlensaures Manganoxydul mit wässeriger schwefliger Säure digerirt; in körnigen Krystallen, wenn man durch Wasser, worin kohlensaures Manganoxydul in Suspension sich befindet, Schwefligsäuregas leitet, die Lösung zum Sieden erhitzt, und in einer verschlossenen Flasche sich selbst überlässt. Es ist nach der Formel $MnO, SO_3 + 2 HO$ zusammengesetzt, unlöslich in Wasser und Weingeist, löslich in Säuren, auch in schwefliger Säure. (John, Berthier, Muspratt.) Nach Rammelsberg entspricht es der Formel $2 (MnO, SO_2) + 5 HO$. —

Unterschwefligsaures Manganoxydul. Durch Vermischen der Auflösungen von unterschwefligsaurem Baryt und schwefligsaurem Manganoxydul entsteht, unter Abscheidung von schwefelsaurem Baryt, eine Auflösung des Salzes. Sie wird beim Eindampfen völlig zersetzt. Schwefelmangan, frisch gefällt, löst sich, nach Rammelsberg, in wässeriger schwefliger Säure zu unterschwefligsaurem Manganoxydul.

Selenigsaures Manganoxydul. Das neutrale Salz ist ein dem Schwefligsäure-Salze ähnliches, in Wasser unlösliches Pulver. Es schmilzt leicht und ohne Zersetzung zu erleiden beim Ausschluss der Luft; an der Luft erhitzt wird das Manganoxydul höher oxydirt und es entweicht Säure. Beim Schmelzen in Glas zerstört es dasselbe. Von seleniger Säure wird es zu einem sauren Salze gelöst (Berzelius).

Kohlensaures Manganoxydul: MnO, CO_2. — Atomgewicht oder Aequivalent 720 oder 55,6. — In 100: Manganoxydul 61,8, Kohlensäure 38,2. — In der Natur findet sich dies Salz in Rhomboëdern krystallisirt, als Manganspath der Mineralogen, jedoch niemals rein, sondern stets gemengt mit den isomorphen Kohlensäure-Salzen von Eisenoxydul, Magnesia und Kalk, welche Salze es wiederum fast immer begleitet, so dass es auf der Oberfläche der Erde sehr verbreitet ist Man erhält das Salz durch Fällen der Auflösungen der Manganoxydulsalze oder des Manganchlorürs mit kohlensauren Alkalien, als ein weifses Pulver, das aber leicht beim Trocknen und Aufbewahren eine bräunliche Färbung erhält, in Folge der Bildung von etwas Oxyd. Wie kohlensaurer Kalk löst es sich in kohlensäurehaltigem Wasser und kommt so ziemlich häufig in dem Brunnenwasser vor. Das bräunlich gefärbte hinterlässt hierbei, so wie beim Behandeln mit verdünnten Säuren überhaupt, braunes Oxyd. Beim Ausschluss der Luft, unter Wasserstoff geglüht, giebt es Manganoxydul, sehr heftig an der Luft geglüht, Manganoxyduloxyd.

Salpetersaures Manganoxydul. Die durch Auflösen des Kohlensäure-Salzes in Salpetersäure erhaltene Lösung giebt beim Verdunsten, jedoch schwierig, das Salz in Krystallen, welche, nach Millon, 6 Aeq. Wasser enthalten. Es ist sehr zerfliefslich und auch in Weingeist löslich. Versucht man die Lösung zur Trockne zu verdampfen, so färbt sie sich schwarz, indem sich Superoxyd ausscheidet, der Rückstand bläht sich, unter Ausgeben rother Dämpfe, stark auf, und endlich hinterbleibt, je nach der Temperatur, Superoxyd, Oxyd oder Oxydul-Oxyd.

Salpetrigsaures Manganoxydul ist ein zerfliefsliches Salz.

Ueberchlorsaures Manganoxydul. Durch wechselseitige Zersetzung von schwefelsaurem Menganoxydul und überchlorsaurem Baryt und Verdunsten der Lösung in gelinder Wärme, erhält man das Salz in zerfliefslichen, auch in Weingeist löslichen Nadeln.

Chlorsaures Manganoxydul. Die durch wechselseitige Zersetzung von schwefelsaurem Manganoxydul und chlorsaurem Baryt erhaltene Lösung des Salzes zerfällt beim Eindampfen über Schwefelsäure, bei einer gewissen Concentration, in Chlor, Sauerstoff und Superoxyd. Die verdünnte Lösung erträgt Siedhitze (Wöhler).

Jodsaures Manganoxydul: MnO, JO_5 scheidet sich als

röthliches Pulver beim Vermischen der Auflösungen von essigsaurem Manganoxydul und jodsaurem Natron aus. Es hinterlässt beim Glühen jodfreies Oxydul-Oxyd.

Phosphorsaures Manganoxydul wird durch wechselseitige Zersetzung als ein weifser, etwas krystallinischer Niederschlag erhalten, welcher, nach Rammelsberg, nach der Formel $3MnO, PO_5 + 4HO$ zusammengesetzt ist. Fällt man in einem Kolben oder einer Digerirflasche eine Auflösung von Manganchlorür mit phosphorsaurem Natron, fügt man dann Salzsäure bis zur Auflösung des Niederschlages hinzu, erhitzt man die Lösung und übersättigt sie hierauf schnell mit Ammoniakflüssigkeit, so verwandelt sich der anfangs entstehende hydratische Niederschlag von phosphorsaurem Manganoxydul in dem gut verschlossenen Gefäfse nach einiger Zeit in silberglänzende Blättchen von phosphorsaurem Ammoniumoxyd-Manganoxydul, welche häufig, von etwas vorhandenem Oxyd, eine röthliche Farbe zeigen, und dann vorzüglich schön erscheinen. Das Salz ist keineswegs, wie so häufig irrig angegeben, analog der phosphorsauren Ammoniumoxyd-Magnesia (Seite 294) zusammengesetzt, sondern entspricht der Formel: $AmO\ 2\ MnO, PO_5 + 2\ HO$, es fehlt also darin das Wasser, welches aus dem Magnesia-Salze bei gelinder Wärme ausgetrieben wird (Seite 295). — Wenn man eine Auflösung von geglühtem phosphorsauren Natron, also von b phosphorsauren Natron, anstatt des gewöhnlichen phosphorsauren Natrons, bei dem eben beschriebenen Processe anwendet, so resultirt ein krystallinischer Niederschlag, welcher ein Doppelsalz von phosphorsaurem Ammoniumoxyd-Manganoxydul und phosphorsaurem Natron-Manganoxydul ist, der Formel: $AmO\ MnO, PO_5 + NaO\ MnO, + 6\ HO$ entsprechend.

Phosphorigsaures Manganoxydul erhielt H. Rose durch Vermischen einer mit Ammoniak gesättigten Auflösung von Phosphorsuperchlorür mit der Auflösung eines Manganoxydulsalzes, als einen röthlich weifsen Niederschlag, nach der Formel: $MnO, PO_3 + 2\ HO$ zusammengesetzt. Von den 2 Aeq. Wasser lässt sich das eine durch gelinde Wärme austreiben.

Unterphosphorigsaures Manganoxydul. Durch Kochen einer Auflösung von unterphosphorigsaurem Kalk mit oxalsaurem Manganoxydul erhielt H. Rose eine Auflösung des Salzes, welche beim Eindampfen eine amorphe Salzmasse gab.

Borsaures Manganoxydul tritt als schwerlöslicher Nie-

derschlag auf beim Vermischen einer Manganoxydulsalzlösung mit Boraxlösung.

Eisen.

Zeichen: Fe *(Ferrum)*. — Atomgewicht oder Aequivalent: 350 oder 28.

Im Jahre 1809 ermittelte Berzelius das Aequivalent des Eisens durch Verwandlung von schwedischen Claviersaiten in Eisenoxyd. 100 Thle. Eisen gaben 143,5 Thle. Eisenoxyd. Er hatte gefunden, dass das angewandte Eisen 0,005 seines Gewichts Kohle enthielt, wonach 100 Thle. Eisen 144,25 Eisenoxyd gaben, sich das Aequivalent des Eisens also zu 339,2 berechnete. Diese Zahl hatte allgemeine Geltung bis zum Jahre 1844. Im Jahre 1843 machte nämlich Wackenroder, veranlasst durch die häufig vorgenommenen Revisionen der Aequivalente der Elemente, auf Reductionsversuche des Eisenoxyds durch Wasserstoffgas aufmerksam, welche von Stromeyer in Gemeinschaft mit ihm angestellt worden waren, und als deren Resultat 1826 veröffentlicht wurde, dass das Eisenoxyd nur 30,15 Proc. Sauerstoff enthalte, nicht 30,66 Proc., wie sich aus dem Berzelius'*schen* Aequivalente des Eisens berechnete. In Folge hiervon unternahmen Svanberg und Norlin, Berzelius, Erdmann und Marchand neue Versuche zur Ermittelung des Aequivalentes des Eisens. Oxydationsversuche ergaben Svanberg und Norlin, im Mittel, die Zahl: 349,22; Reductionsversuche die Zahl: 350,58. Aus Berzelius' Oxydationsversuchen berechneten sich die Zahlen: 350,369 und 350,270. Das Mittel aus diesen beiden Zahlen und den Zahlen, welche Svanberg's und Norlin's Reductionsversuche gegeben, das ist die Zahl: 350,527, nimmt Berzelius für das Aequivalent des Eisens (Berzelius' Jahresbericht. Bd. 25. S. 41). Erdmann und Marchand kamen durch Reductionsversuche zu der Zahl: 350,1 (Journ. für pract. Chem. Bd. 33. S. 3; auch Bd. 37. S. 74).

Das Eisen ist eins der wichtigsten, wo nicht das wichtigste der Metalle; seine Gewinnung scheint wegen der zahlreichen und wichtigsten Anwendungen, welche es erleidet, eine unerlässliche Bedingung der Civilisation zu sein.

Massen von Eisen, meteorischen Ursprungs, oft so rein, dass sie sich hämmern lassen, findet man, obgleich in geringen Mengen,

doch weit verbreitet über die Oberfläche der Erde, und sie sind es, welche wahrscheinlich zuerst die Aufmerksamkeit der Menschen auf dies Metall geleitet haben. Von dem terrestrischen Vorkommen des metallischen Eisens auf Gängen oder Lagern sind die begründetsten Beispiele: das gediegene Eisen, welches das Platin vom Ural begleitet und eine dünne, nur etwa zwei Zoll dicke Ader von Eisen, welche bei Canaan in den vereinigten Staaten im Chloritschiefer beobachtet worden ist. Verbindungen des Eisens sind ungemein verbreitet; sie finden sich in geringer Menge in der Ackererde und den meisten Mineralien; und Eisenoxyde, kohlensaures Eisenoxydul und Schwefeleisen kommen in solcher Menge vor, dass sie eine unerschöpfliche Quelle des Metalls und seiner Verbindungen für technische Zwecke abgeben. Die Asche fast aller Pflanzen enthält ebenfalls Eisen und im Thierkörper findet es sich in sehr beachtungwerther Menge im Blute.

Die zur Gewinnung des Eisen benutzten natürlichen Eisenverbindungen werden Eisenerze genannt.

Das im Urgebirge am häufigsten vorkommende Eisenerz ist der Magneteisenstein. Derselbe ist Eisenoxyduloxyd, nach der Formel: FeO, Fe_2O_3 zusammengesetzt, und enthält nach dieser in 100: Eisen 71,78, Sauerstoff 28,22 oder Eisenoxyd 69,02, Eisenoxydul 30,98. Er krystallisirt in Octaëdern, die sich oft in vollkommner Ausbildung und beträchtlicher Gröfse eingewachsen finden, kommt aber meist krystallinisch körnig oder derb, auch als Sand oder Staub, vor, und liefert vorzüglich das berühmte schwedische Eisen, so namentlich das Danemora-Eisen. Seine Benutzung wird dadurch etwas beschränkt, dass nicht gleichzeitig mit ihm Seinkohlen vorkommen.

Der Eisenglanz ist krystallisirtes Eisenoxyd (Fe_2O_3); er findet sich auf Lagern und Gängen im älteren Gebirge, und eingesprengt in verschiedene Gesteine, namentlich in Granit, Gneis. Die Grundform der Krystalle ist ein dem Würfel nahe kommendes Rhomboëder. Die Krystalle sind schwarz metallglänzend, in dünnen Blättchen bisweilen durchscheinend hyacinthroth, irisiren oft, besitzen ein specif. Gewicht von 4,8 bis 5,0 und geben ein rothes Pulver. Die feinblättrige oder schuppige Varietät wird Eisenglimmer genannt. Berühmt ist der Eisenglanz von der Insel Elba (Elbaeisen).

Der Rotheisenstein ist ebenfalls Eisenoxyd und kommt theils unter denselben Verhältnissen, wie der Eisenglanz, theils im Uebergangsbirge vor und bildet darin bisweilen bedeutende

Gänge. Nach seinem verchiedenen Aeufseren hat derselbe verschiedene Namen erhalten. Der faserige und stängliche wird faseriger Rotheisenstein, Glaskopf, Blutstein genannt; der schuppige: rother Eisenrahm; der dichte im Bruche unebene: dichter Rotheisenstein; der erdige matte oder staubartige: rother Eisenocher, ochriger Rotheisenstein. In Folge der Zerstörung der Gänge durch Wasserfluthen ist der Rotheisenstein oft weggeschwemmt und, theils in reinem Zustande, theils gemengt mit anderen gleichzeitig aufgeschwemmten Mineralien oder aufgelösten Körpern, wie kohlensaurer Kalk und Kieselsäure wieder abgelagert worden, wodurch secundäre Erzeugnisse entstanden sind, welche nach der Natur der Beimengungen verschiedene Namen erhalten haben. Das Gemenge von Rotheisenstein mit Quarzmasse (Kieselsäure) nennt man: rothen Kieseleisenstein; das Gemenge mit Thon: rothen Thoneisenstein; wenn dasselbe erdig, stark abfärbend, ist: Röthel; das Gemenge mit kohlensaurem Kalk: kalkigen Rotheisenstein. Der Rotheisenstein giebt überhaupt die rothfärbende Substanz in den Gebirgsarten der jüngeren Formation ab.

Der Spatheisenstein ist kohlensaures Eisenoxydul (FeO, CO_2), enthält aber gröfsere oder geringere Mengen von den isomorphen Kohlensäure-Salzen des Manganoxyduls, der Kalkerde und der Magnesia. Er findet sich auf Lagern im Gneis und Glimmerschiefer des Urgebirges und ist ein Hauptbestandtheil der metallführenden Gangformationen. Die Krystallform ist das Rhomboëder, die Farbe ist gelblich, braun bis schwarz, in Folge von Zersetzung. Durch Einwirkung von Luft und Kohlensäure enthaltendem Wasser entsteht aus demselben Brauneisenstein (Eisenoxydhydrat); die oberen Partien der Spatheisensteingänge finden sich nicht selten in Brauneisenstein umgewandelt. Das kugelige, nierenförmige kohlensaure Eisenoxydul wird Sphaerosiderit genannt. Das aus Spatheisenstein erblasene Eisen wird vorzugsweise für geeignet zur Stahlfabrikation gehalten, und der Spatheisenstein wird deshalb auch wohl von den Hüttenleuten Stahlstein genannt.

Der Brauneisenstein ist Eisenoxydhydrat, gewöhnlich aus dem Spatheisensteine (kohlensaurem Eisenoxydul) in Folge der Einwirkung von Kohlensäure und Luft enthaltendem Wasser auf denselben, oder aus dem Schwefelkies (zweifach Schwefeleisen) durch Einwirkung von Luft und kohlensauren Kalk enthaltendem Wasser entstanden, und daher ein secundäres Erzeugniss, welches

oft die Gestalt der zersetzten Mineralien, des Kalkspaths u. s. w. besitzt, das heifst in Afterkrystallen auftritt. Der aus dem Spatheisensteine entstandene Brauneisenstein ist, nach Mitscherlich, $2 Fe_2O_3$, 3 HO, der aus dem Schwefelkies entstandene Fe_2O_3, HO. Oft ist der Brauneisenstein vom Orte der Bildung weggeschwemmt und, gemengt mit Thon, kohlensaurem Kalk, Kieselerde u. s. w., an anderen Orten wieder abgelagert worden. Die kuglige tropfsteinartige, die stängliche oder faserige Abänderung wird brauner Glaskopf, oder faseriger Brauneisenstein genannt. Der Brauneisenstein kommt häufiger vor als der Rotheisenstein; die körnige Varietät versieht, nach Berthier, mehr als drei Viertheile aller Eisenöfen Frankreichs. Dieselbe ist HO, Fe_2O_3, ist also analog dem Magneteisensteine zusammengesetzt, dessen Eisenoxydul durch Wasser vertreten wird. Die Umbra, die *Terra de Siena*, der Ocher und der Lehm verdanken ihre Farbe dem Eisenoxydhydrat.

Der Thoneisenstein ist das verbreitetste und am häufigsten vorkommende Eisenerz. Es ist kohlensaures Eisenoxydul gemengt mit Thon, enthält aber stets mehr oder weniger durch Zersetzung des ersteren entstandenes Eisenoxydhydrat und aufserdem oft beträchtliche Mengen von kohlensaurer Kalkerde und Magnesia. Er ist ein secundäres Ablagerungsproduct ohne alle Krystallisation, gleicht einem dunkeln Kalksteine, besitzt aber ein gröfseres specifisches Gewicht und braust nicht so stark mit Säuren auf als dieser. Er kommt namentlich in England in Lagern von 2—12 Zoll Dicke abwechselnd mit Lagern von Steinkohle, Thon, bituminösem Schiefer und Kalkstein vor, oder bildet in den Thonlagern einzelne kuglige Stücken (Nieren, thoniger Sphärosiderit). Die gröfste Menge des englischen Eisens wird aus diesem Erzen gewonnen und diese Gewinnung durch die begleitenden Steinkohlen im hohen Grade begünstigt. Die Menge des Eisens in dem Thoneisensteine variirt sehr, wie aus der Bildung desselben erklärlich; sie beträgt im Mittel 30 Procent, und nach dem Rösten, wodurch Wasser und Kohlensäure entfernt werden, ohngefähr 40 Procent.

Bohnerz wird ein, in mehr oder weniger rundlichen Körnern im jüngeren Flötzgebirge, namentlich in der Formation des Jurakalkes und des Lias, vorkommendes Eisenerz genannt, welches eine Verbindung von Kieselsäure, Eisenoxydul und Wasser ist (Walchner), und welches auf ähnliche Weise wie der Roggenstein sich gebildet hat. Von der ursprünglichen Lagerstätte weggeschwemmt, findet sich dies Erz in der jüngeren Bildung ab-

gelagert, jedoch dann meist zersetzt, indem aus dem Eisenoxydul Eisenoxydhydrat sich gebildet hat (Mitscherlich).

Raseneisenstein, Wiesenerz, Sumpferz, Morasterz wird das unter den Rasen der Wiesen und in Torfmooren vorkommende Eisenerz genannt, welches mehr oder weniger fest zusammenhängende löcherige erdige Massen bildet, die aus Eisenoxydhydrat und phosphorsaurem Eisenoxyd und beigemengtem kohlensauren Kalk, Magnesia, Thon, Sand und organischen Substanzen (Humus) bestehen. Es bildet sich durch Einwirkung von Wasser, welches kohlensaures Eisenoxydul aufgelöst enthält, auf Pflanzen. Der Gehalt an Phosphorsäure, durch welchen Phosphor in das Eisen kommt, zeichnet dies Eisenerz besonders aus.

Das Ausbringen des Eisens aus den verschiedenen Eisenerzen ist Gegenstand des Eisenhütten-Betriebes, und die wissenschaftliche Kenntniss desselben lehrt die Eisenhüttenkunde. In manchen Fällen können die Eisenerze ohne Vorbereitung verschmolzen werden, häufiger aber müssen sie vor dem Verschmelzen geröstet werden. Dies geschieht entweder in Haufen, aus abwechselnden Schichten von Brennmaterial und Erz gebildet, welche man von unten in Brand setzt, oder aber in Oefen, indem man das Erz abwechselnd oder gemengt mit Brennmaterial durchsetzt. Das Rösten wird ausgeführt bei sehr festen und harten Erzen, um dieselben mürber, poröser und so zur Reduction geschickter zu machen; es wird ferner ausgeführt bei Wasser und Kohlensäure enthaltenden Erzen (Brauneisenstein, Eisenspath u. s. w.), um das Wasser und die Kohlensäure zu entfernen, deren Austreibung im Schmelzofen den Gang desselben stören würde, und es wird endlich ausgeführt bei Schwefelkies enthaltenden Erzen, um diesen zu zersetzen. Im letzteren Falle lässt man dann zweckmäfsig das geröstete Erz längere Zeit der Luft ausgesetzt liegen, damit durch Oxydation des beim Rösten entstandenen Einfach-Schwefeleisens Eisenvitriol sich bilde, welcher durch aufgegebenes Wasser oder durch Regen ausgewaschen wird.

Das Eisen unterscheidet sich von den meisten anderen Metallen in zwei Punkten, welche bei den Methoden seines Ausbringens aus den Erzen in Betracht kommen. Seine Theilchen kleben bei starker Rothglühhitze zu gröfseren Massen zusammen, ohngeachtet das reine Metall fast unschmelzbar ist. Daher geben die Eisenoxyde, welche durch brennbare Körper leicht reducirt werden, in dem Ofen eine schwammige Metallmasse, die sich durch ein ferneres

Erhitzen und durch Hämmern compact machen lässt, vorausgesetzt, dass die Oxyde ursprünglich frei von erdigen und anderen fremdartigen Stoffen sind. Dies war wahrscheinlich die älteste Methode der Behandlung der Eisenerze, und auf ähnliche Weise stellt man sich noch hier und da, mit grofsem Aufwande an Brennmaterial und mit sehr beträchtlichem Verluste an Eisen, direct aus den Eisenerzen ein hämmerbares Eisen dar (Rennarbeit auf Heerden [Luppenfrischarbeit] und in Oefen).

Die zweite der erwähnten Eigenthümlichkeiten des Eisens ist die: dass es in hoher Temperatur mit Kohlenstoff eine schmelzbare Verbindung (Roheisen, Gusseisen) bildet, deren Erzeugung die Trennung des Metalles von jedem fremdartigen Körper, welcher in dem Erze vorkommt, erleichtert. Hierauf basirt sich die Methode der Gewinnung des Eisens, welche jetzt in ausgedehntem Maafse befolgt wird.

Man erkennt nämlich leicht, dass nach der erstgenannten Methode der Ausscheidung nur Erze verarbeitet werden können, welche aus reinen Eisenoxyden bestehen, welche frei sind von Kieselsäure und beigemengter Bergart, denn diese verhindern das Zusammentreten der Eisentheilchen zu gröfserer Masse. Das Eigenthümliche des jetzt befolgten Verfahrens, das Eisen aus seinen Erzen auszuscheiden, besteht in der Bildung von nur g a s f ö r m i g e n und f l ü s s i g e n Producten, wodurch ein ununterbrochenes Durchsetzen der Erze durch Schachtöfen möglich wird.

Denke man sich gerösteten Thoneisenstein, also ein Gemenge von Eisenoxyd und Thon, mit Kohle gemengt in einen Schachtofen, wie ihn Fig. 21 (S. 473) zeigt, gegeben, und durch ein Gebläse Luft in den unteren Theil desselben geblasen, so wird allerdings in dem Ofen, und namentlich im oberen Theile desselben, durch das Kohlenoxydgas eine Reduction des Eisenoxyds zu metallischem Eisen stattfinden. Aber da die Eisentheilchen durch die Thontheilchen von einander getrennt sind, so wird eine Vereinigung der ersteren zu gröfseren Massen nicht erfolgen können, wenn auch die Temperatur so hoch wäre, dass eine Verbindung derselben mit Kohle zu flüssigem Eisen stattfände; die flüssigen Theilchen würden an den festen Theilen adhäriren, sie würden nicht im Stande sein, von diesen abzufliefsen, um sich im unteren Theile des Ofens anzusammeln. Gesetzt aber auch, es fände ein solches Abfliefsen, Absaigern, des flüssigen Eisens im Ofen Statt, so würde der Inhalt des Ofens doch nicht zusammensinken, so würde der Ofen, nach beendeter Reduction und nach beendetem Absaigern, doch mit

den porösen Thontheilchen angefüllt bleiben, und es müsste der Schmelzprocess daher unterbrochen, der Ofen von den unschmelzbaren Substanzen wieder gereinigt werden. Auch würde der Kohlenstoff des absaigernden Gusseisens, an der Stelle, wo dasselbe vor das Gebläse käme, zum Theil wieder verbrannt, und ein Theil des Eisens selbst wieder oxydirt werden; es würde im unteren Theile des Ofens unschmelzbares Eisen, Schmiedeeisen entstehen. Dieser letztere Process würde natürlich auch stattfinden, wenn man anstatt Thoneisenstein ein Eisenerz aus reinen Eisenoxyden bestehend, also z. B. Rotheisenstein oder gerösteten Spatheisenstein, in dem Schachtofen auf angegebene Weise behandelte, es würde der Ofen von dem, unten vor dem Gebläse durch Kohlenstoffentziehung gebildeten, unschmelzbaren Eisen verstopft werden. Daher kann man selbst ein Gemenge von Kohlen und von Erzen, welche aus reinen Eisenoxyden bestehen, nicht mit Vortheil im Schachtofen verschmelzen.

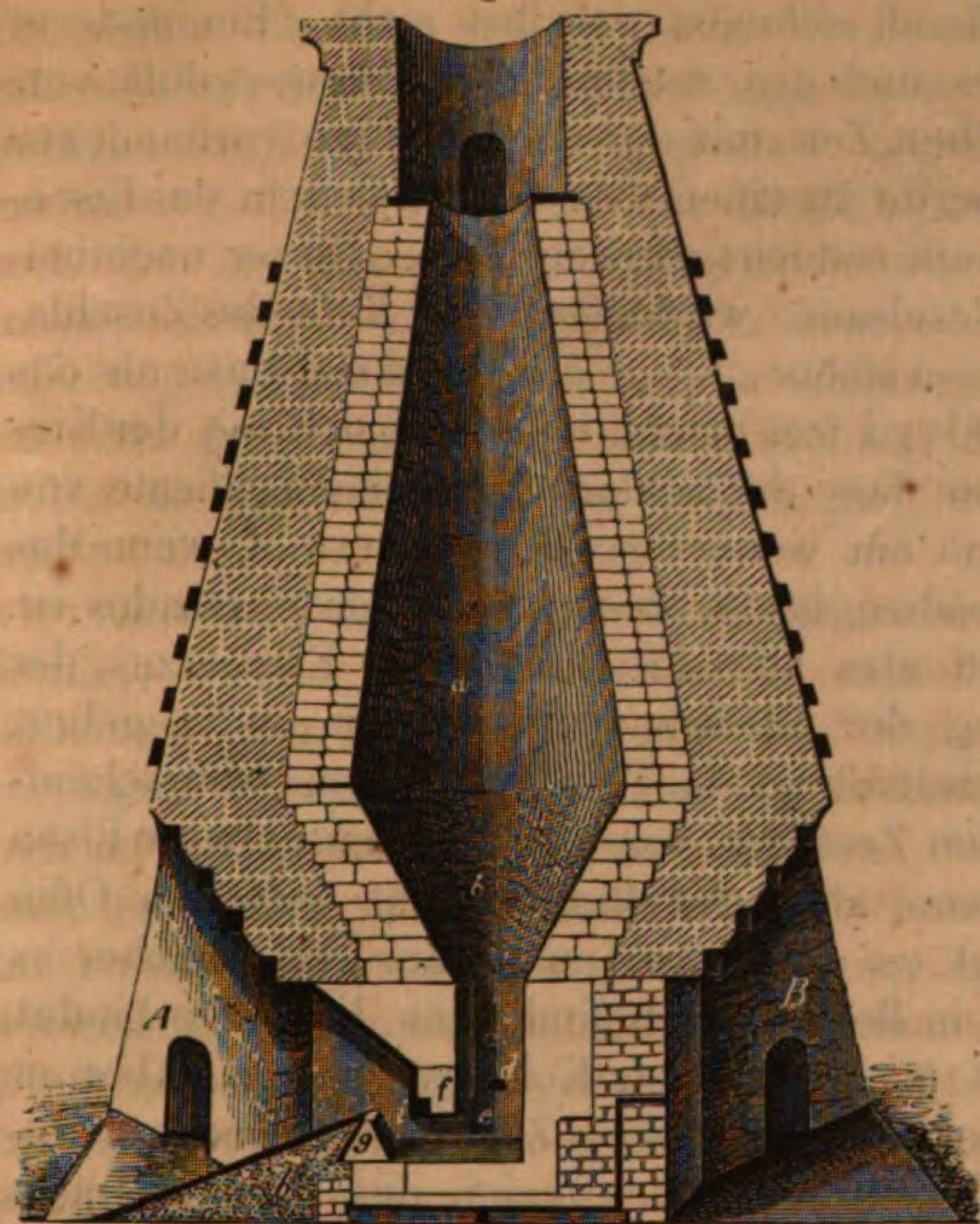
Ganz anders werden sich die Sachen gestalten, wenn man zu dem Gemenge von Thoneisenstein und Kohle gleichzeitig noch Substanzen (Zuschläge) hinzusetzt, welche im Stande sind, mit dem Thone eine schmelzbare Verbindung zu bilden; z. B. Kalk, welcher damit ein Glas, oder, wie man technisch sagt, eine Schlacke giebt. Es erfolgt dann im Schachtofen, neben der Reduction des Eisens und der Bildung von geschmolzenem Eisen, von Roheisen, gleichzeitig die Schmelzung des Thones, oder überhaupt der Bergart, durch den Zuschlag, zu einer flüssigen Schlacke, und es senken sich daher im Ofen zwei Flüssigkeiten, nämlich das Roheisen und die Schlacke, herab, welche sich am Boden desselben, wegen ihres sehr verschiedenen specifischen Gewichtes, leicht trennen, und welche von Zeit zu Zeit abgelassen werden können, was beim fortwährenden Nachschütten von Erz, Kohle und Zuschlag in den Schachtofen den unausgesetzten Betrieb des Ofens gestattet. Die Schlacke, welche sich gleichzeitig mit dem Eisen herabsenkt, hüllt letzteres gleichsam ein und schützt es vor der oben erwähnten Umwandlung in kohlenstoffarmes schwer schmelzbares Eisen.

Der Schachtofen (Fig. 21.), in welchem die Reduction der Eisenerze bewerkstelligt wird, hat eine beträchtliche Höhe und wird deshalb Hohofen genannt.

Der Schacht des Ofens ist ganz mit der Beschickung das heifst mit dem Gemenge aus dem Brennmaterial (in Deutschland meist Holzkohlen, in England Coaks oder Steinkohlen), dem

Eisenerze und dem Zuschlage angefüllt, und es wird von dersel-

Fig 21.



ben in dem Maafse, als sie zusammensinkt, immer wieder nachgegeben (Gichte aufgeben). Durch die Formen (*d*) tritt die Luft des Gebläses in das Gestell (*c e*) und erhält den Inhalt des Ofens im Zustande des heftigsten Glühens.

Zwei flüssige Producte sammeln sich im unteren Theile des Ofens an, nämlich erstens: ein Glas, die Schlacke, gebildet aus den Zuschlägen und den erdigen Substanzen des Erzes, welches entweder von selbst aus dem Vorheerde *i* über den Wallstein *g* und die Schlackentrift *h* abfliefst, oder von Zeit zu Zeit über diesen mit eisernen Haken gezogen wird, und zweitens das kohlenstoffhaltige Eisen (Roheisen), welches wegen seines grofsen specifischen Gewichtes sich unter der Schlacke befindet. Die Schlacke beträgt ohngefähr das 5 bis 9fache vom Volumen des Metalles. Wenn das Metall sich so hoch angesammelt hat, dass die auf demselben stehende Schlacke die Oeffnungen *d*, durch welche der Wind eingeblasen wird, fast erreicht, so wird dasselbe aus dem Ofen abgelassen, indem man in das Getübbe, welches eine Spalte zwischen dem Wallsteine und der Seitenwand ausfüllt, unten eine Oeffnung stöfst (das Auge sticht), aus welcher das flüssige Metall in Rinnen nach dem Orte seiner Bestimmung fliefst.

Die letzten beständigen Producte des Hohofenprocesses sind also: die Schlacke und das kohlenhaltige Eisen, aber der Bildung derselben gehen mehre interessante Veränderungen voran, welche die Beschickung bei ihrem allmäligen Hinabsinken im Ofen, erleidet. Ein Theil des Eisenoxydes des Erzes wird sicher schon

bald nach dem Aufgeben, im oberen Theile des Ofens, durch Kohlenoxydgas, Wasserstoffgas und andere brennbare flüchtige Gase reducirt, aber das Metall schmilzt daselbst nicht. Ein anderer Theil des Eisenoxydes und des entstandenen Eisenoxyduls verbindet sich zu derselben Zeit mit der im Eisenerze vorhandenen Kieselsäure und Thonerde zu einem Glase, in welchem das Eisenoxyd durch Kohle kaum reducirt werden kann. Dieser nachtheiligen Wirkung der Kieselsäure wird durch den Kalk des Zuschlages entgegengewirkt, welcher, da er eine stärkere Base als das Eisenoxydul ist, dies Oxyd frei macht, indem er sich mit der Kieselsäure verbindet, so dass die Schlacke aus einem Silicate von Kalk und Thonerde mit nur wenig Eisenoxydul besteht, wenn das Verhältniss der Materialien in der Beschickung ein passendes ist. Auf diese Weise wird also alles Eisenoxyd des Eisenerzes der reducirenden Wirkung der brennbaren Gasarten blofsgegeben, und es befindet sich deshalb an einer Stelle des Ofens wahrscheinlich das ganze Eisen im Zustande von reinem hämmerbaren Eisen (Schmiedeeisen). Wenn aber das Metall etwas tiefer im Ofen herabsinkt, so erlangt es die hohe Temperatur, bei welcher es sich mit der, mit ihm in Berührung befindlichen, Kohle verbindet, und es schmilzt jetzt in Gestalt von Kohlenstoffeisen. Aber es bleibt noch nicht unverändert in diesem Zustande. Wenn es nämlich beim ferneren Herabsinken die Region des Ofens erreicht hat, wo die Hitze am stärksten ist, so wirkt sein Kohlenstoff auf die Kieselsäure, auf die Thonerde, den Kalk und die anderen alkalischen Oxyde, welche in der flüssigen Schlacke enthalten sind, er reducirt Kiesel, Aluminium, Calcium und andere Alkalimetalle, die sich dann mit dem Eisen verbinden. Die Menge von Kohlenstoff, welche auf diese Weise durch Kiesel und Aluminium, Calcium u. s. w. verdrängt wird, ist im Allgemeinen gröfser bei dem mit heifser Luft erblasenen Eisen, als bei mit kalter Luft erblasenen, wahrscheinlich in Folge der höheren Temperatur, welche bei Anwendung von heifser Gebläseluft in dem Ofen stattfindet.

Die Anwendung von erhitzter Luft für den Hohofen, für welche zuerst Neilson ein Patent erhielt, ist eine der wichtigsten Verbesserungen bei der Eisenfabrication. Sie vermindert den Aufwand an Brennmaterial im hohem Grade und gestattet die Anwendung von rohen Steinkohlen, während bei der Anwendung von kalter Gebläseluft nur Holzkohlen oder Coaks benutzt werden können. Die Luft wird zwischen dem Gebläse und dem Ofen erhitzt, indem man dieselbe durch ein System von gebogenen

Röhren, von mäfsigem Durchmesser, gehen lässt, welche durch directes Feuer oder durch die Gichtflamme geheizt werden. Die Temperatur der Luft kann auf diese Weise auf ohngefähr 500° C. gebracht werden; aber die Erfahrung hat gezeigt, dass kein entsprechender Vortheil daraus erwächst, wenn man ihre Temperatur über den Schmelzpunkt des Bleis (312° C.) erhöht, welcher noch über der Temperatur liegt, bei welcher sich Holzkohle entzündet. In Frankreich hat man in neuerer Zeit, nach Cabrol, angefangen, die Gebläseluft auf die Weise zu erhitzen, dass man sie über geschlossene Heerde mit brennenden Steinkohlen leitet, wobei sie gleichzeitig eine Beimengung von Kohlenoxydgas erhält.

Wenn man die bedeutende Gewichtsmenge der Luft berücksichtigt, welche in den Ofen tritt, so muss die Temperatur derselben einen grofsen Einfluss auf die Temperatur des Ofens und vorzüglich seines untern Theiles, in welchen die Luft tritt, und welcher der heifseste sein muss, ausüben. Nun ist eine bestimmte hohe Temperatur erforderlich für das Schmelzen, überhaupt für das zweckmäfsige Durchsetzen des Erzes, und wenn diese nicht erreicht wird, so verbrennt das Brennmaterial ohne Zweck. Das Erhitzen der Luft auf angegebene Weise bis zu dem erwähnten Punkte verhütet mit der gröfsten Leichtigkeit den schädlichen Einfluss, welchen eine niedere Temperatur der Luft ausübt, während derselbe sonst nur schwierig und mit verschwenderischem Aufwande an Brennmaterial beseitigt werden konnte. Die Erfahrung hat gezeigt, dass die erhitzte Luft die relative Temperatur in den verschiedenen Regionen des Ofens abändert, und zwar dass sie besonders die Region der höchsten Temperatur weiter nach unten hin im Ofen, der Form näher, bringt. Kalte Luft kann nämlich bei ihrem Eintritte in den Ofen nicht unmittelbar zur Verbrennung dienen, sondern muss zuvor zu ihrer Entzündungstemperatur erhitzt werden. Hierzu ist eine gewisse Zeit erforderlich, während welcher die Luft ihren Weg im Ofen fortsetzt Ihr Sauerstoff kommt daher mit einer gröfseren Menge Kohle zusammen, als geschehen würde, wenn er gleich bei seinem Zusammentreffen mit der Kohle derselben zur Nahrung dienen könnte, und es kann selbst ein Theil davon ungenutzt, wegen zu niederer Temperatur wieder entweichen. Heifse Luft, welche unmittelbar bei ihrem Eintritte in den Ofen die gehörige Temperatur besitzt, nährt augenblicklich, mit ganzer Intensität, die Verbrennung, wird daher vollständig verzehrt und concentrirt die dabei entstehende Hitze,

also in einen engern Kreis (Buff und Pfort). Die Beimengung von Wasserdampf zu der Luft hat genau eine der Wirkung der heifsen Luft entgegengesetzte Wirkung, indem sie die Region der höchsten Temperatur im Ofen höher hinaufbringt, so dass die Wirkung der heifsen Gebläseluft durch eine Beimengung von Wasserdampf völlig neutralisirt werden kann.

Erfolgt durch ein richtiges Verhältniss zwischen Erz und Kohle die Reduction der Erze im Ofen vollständig, so wird der Gang des Ofens ein gahrer Gang genannt. Wenn, wegen Mangel an Kohle, also Ueberwiegens der Erze, die Temperatur sinkt und die Reduction des Eisens aus den Erzen unvollständig erfolgt, wird der Gang des Ofens ein übersetzter, roher oder scharfer genannt. Die Schlacke ist dabei dunkel und sehr dünnflüssig, wegen des beträchtlichen Gehalts an Eisenoxydulsilicat. Durch ein Ueberwiegen der Kohlen, was die Entstehung einer sehr hohen Temperatur zur Folge hat, wird ein hitziger Gang des Ofens hervorgebracht.

Roheisen, Gusseisen. Das auf angegebene Weise aus den Erzen erhaltene Eisen, das Roheisen oder sogenannte Gusseisen, ist, wie schon oben angedeutet, keineswegs reines Eisen, auch keine Verbindung von bestimmter Zusammensetzung, sondern ein nach der Beschaffenheit der Erze, des Zuschlags und des Brennmaterials und nach der Temperatur im Ofen aufserordentlich verschiedenes Gemisch von reducirten Substanzen. Es enthält neben Kohlenstoff mehr oder weniger grofse Mengen von Kiesel, auch wohl von Schwefel, Phosphor, Arsen, Chrom, Mangan, Titan, Aluminium, Magnesium. Da der Kohlenstoff das Eisen schmelzbar macht und da von der Menge desselben und von der Art und Weise seines Vorkommens, wie schon jetzt gesagt werden mag, vorzugsweise die Beschaffenheit, namentlich die Farbe und die Härte des Roheisens abhängt, so kann derselbe als der wesentlichste Nebenbestandtheil des Roheisens betrachtet werden

Man unterscheidet zwei wesentlich verschiedene Gattungen von Roheisen, nämlich weifses Roheisen und graues Roheisen und von jeder derselben verschiedene Arten.

Das weifse Roheisen besitzt im Zustande seiner vollkommensten Ausbildung eine silberweifse Farbe, einen sehr starken Glanz und zeigt spiegelnde Flächen. Man nennt es Spiegeleisen, Spiegelfloss, wegen seiner Anwendung zur Stahlfabrikation auch wohl Rohstahleisen oder Rohstahlfloss. Bei einer andern Art des weifsen Roheisens, und zwar der am häufigsten vorkom-

menden; ist der weifsen Farbe mehr oder weniger grau beigemischt, das Gefüge körnig dicht, der Glanz noch stark; sie wird weifses körniges Roheisen genannt (von übersetztem Gange, Weifseisen, grelles Roheisen; — von gahrem Gange, Karsten). Bei dem sogenannten blumigen Flosse zieht sich die Farbe ins Bläuliche und ist das Gefüge strahlig faserig. Bei dem lukkigen Flosse ist die weifse Farbe noch mehr zurückgetreten, die Bruchflächen werden zackig und zeigen gröfsere oder kleinere Zwischenräume; es macht den Uebergang zum grauen Roheisen.

Das weifse Roheisen ist sehr spröde und äufserst hart, so dass es Glas ritzt und nicht von der härtesten Feile angegriffen wird; es besitzt das hohe specif. Gew. 7,5 bis 7,7, schmilzt leicht, vorzüglich das Spiegeleisen, wird vorher teigartig, erstarrt äufserst schnell und zwar mit stumpfen Ecken und häufig mit concaver Oberfläche, füllt also die Formen nicht gehörig aus und schwindet viel stärker als das graue (2 bis $2\frac{1}{2}$ Proc.), woraus sich seine Unanwendbarkeit zu Gusswaaren ergiebt. Bei niederer Temperatur, unter Ausschluss der Luft, geschmolzen, erstarrt es beim Erkalten ohne Veränderung erlitten zu haben (besonders das Spiegeleisen), bei sehr hoher Temperatur geschmolzen verwandelt es sich bei langsamem Erkalten in graues Gusseisen.

Das graue Roheisen kann lichtgrau bis dunkelschwarzgrau sein; das Gefüge ist vieleckig, körnig bis fein schuppig fast dicht. Man unterscheidet davon das von leichtflüssiger Beschickung und das von strengflüssiger Beschickung, auch wohl graues gahres Roheisen und schwarzes übergahres Roheisen. Es ist nicht sehr spröde, bisweilen sogar etwas hämmerbar, so weich, dass es sich feilen, meifseln, bohren und drehen lässt; es schmilzt weniger leicht als das weifse Roheisen, erstarrt nicht so schnell als dies und zwar mit scharfen Kanten und geraden Flächen, füllt die Formen vollständig aus, da beim Erstarren, in Folge der Krystallisation, eine Ausdehnung stattfindet, und schwindet beim Abkühlen weniger als das weifse Roheisen ($1\frac{1}{4}$ bis $1\frac{1}{2}$ Proc.). Wegen der gröfsern Porosität besitzt es ein geringeres specifisches Gewicht als das weifse Roheisen, nämlich ein specif. Gew. von 6,6 bis 7,4. Es ist das zu Gusswaaren angewandte Roheisen. Im geschmolzenen Zustande durch schnelle Abkühlung rasch zum Erstarren gebracht, z. B. durch Ausgiefsen zu dünnen Flächen oder in Wasser, ändert es sich in weifes sprödes hartes Roheisen. Giefst man es zu dicke-

ren Massen in Formen, welche aus einem guten Wärmeleiter bestehen, z. B. in metallene Formen, so wird die äufserste Schicht in Folge der schnellen Abkühlung weifs und man kann so Gegenstände, z. B. Walzen giefsen, welche an der Oberfläche sehr hart, und doch, weil sie im Innern aus grauem Roheisen bestehen, nicht spröde und zerbrechlich sind (Schalenguss).

Von dem weifsen Roheisen zum grauen finden Uebergänge statt und häufig kommen weifses und graues Roheisen gemengt vor, wodurch das sogenannte halbirte Roheisen gebildet wird.

Wodurch ist die so grofse und höchst bemerkenswerthe Verschiedenheit des Roheisens bedingt? Dies ist die Frage, welche sich sofort aufdrängt. Wir müssen gestehen, dass dieselbe, so ausgezeichnete Talente auch sich mit ihr beschäftigt haben, noch nicht mit aller Genauigkeit beantwortet ist, dass noch Manches dunkel und unerklärt ist in diesem interessanten Zweige der Eisenhüttenkunde. Die Praxis ist, wie so häufig, auch hier weiter als die Theorie, der Hüttenmann kennt genau die Umstände, unter denen Eisen der einen oder andern Art resultirt, aber eine ungezwungene Erläuterung der Umstände kann nicht immer gegeben werden. Von den Männern, welche sich mit der Lösung der Frage beschäftigt haben, ist vorzugsweise Karsten zu erwähnen, dessen Handbuch der Eisenhüttenkunde mit vollem Rechte ein klassisches Werk genannt werden kann.

Man glaubte früher, dass die mehr oder weniger dunkle Farbe des Roheisens von einem gröfseren oder geringeren Gehalte an Kohlenstoff abhängig sei, dass das dunkelste Roheisen den meisten, das hellste Roheisen den wenigsten Kohlenstoff enthielte, bis Karsten ermittelte, dass nicht sowohl die Quantität des Kohlenstoffs im Allgemeinen, sondern vorzüglich die verschiedene Art und Weise, wie derselbe im Roheisen vorkomme, die Verschiedenheit des Roheisens (auch des Stahles) bedinge.

Das Eisen nimmt, wie vorhin gesagt, bei der Reduction aus den Erzen im Hohofen, eine wechselnde Menge von verschiedenen Elementen auf, die meistens gleichzeitig mit ihm aus Sauerstoffverbindungen reducirt wurden, so verschiedene Metalle, wie Mangan und Aluminium, ferner Kiesel, Phosphor, Schwefel und Kohlenstoff. Vom Mangan hat man bis zu 7 Procent in dem Roheisen angetroffen, von Kiesel und Phosphor bis zu 2 Procent, von Kohlenstoff bis gegen 6 Procent (Karsten). Man zweifelt nicht, dass Phosphor und Schwefel als Phosphor- und Schwe-

fel-Metall von dem schmelzenden Metalle aufgelöst werden und dass sie auch nach dem Erstarren des Eisens in dieser Verbindung darin enthalten sind, man denkt sich also das Phosphor- und Schwefel-Metall vertheilt in, oder gemengt mit reinem Metalle. Der Umstand, dass phosphorhaltiges und schwefelhaltiges Eisen von Salzsäure unter Entwickelung von resp. Phosphorwasserstoffgas und Schwefelwasserstoffgas aufgelöst wird, spricht für die chemische Verbindung des Phosphors und Schwefels. Auch den Kiesel glaubt man wohl allgemein als Kieselmetall von bestimmter Zusammensetzung, von überschüssigem Metall aufgelöst. Gerade so also, wie man sich in allen durch Zusammenschmelzen von Silber mit Schwefelsilber erhaltenen Massen — und beide lassen sich in allen Verhältnissen zusammenschmelzen — stets das Silbersulphuret: AgS, mit Silber gemengt denkt, darin nicht den Schwefel mit der ganzen Menge des Silbers verbunden glaubt, gerade so denkt man sich auch in dem Roheisen, welches Schwefel, Phosphor und Kiesel enthält, diese Elemente nicht mit der ganzen Masse des Metalls vereinigt, sondern als Schwefel-, Phosphor-, Kiesel-Metalle in überschüssigem Metall aufgelöst, das heifst wohl, mit überschüssigem Metall gemengt. Ob das Mangan, das Aluminium und überhaupt die fremden Metalle, wenn sie in dem Hohofen reducirt werden, zuerst eine bestimmte Verbindung mit dem Eisen bilden, welche dann von dem überschüssig vorhandenen schmelzenden Eisen aufgelöst wird, oder ob sich ohne Weiteres diese reducirten Metalle in der ganzen Menge des vorhandenen Eisens auflösen, oder ob dieselben endlich eine gewisse Quantität von Phosphor, Schwefel und Kiesel für sich in Anspruch nehmen, wird sich schwierig entscheiden lassen. Bemerken will ich, dass das Vorkommen sehr wechselnder Mengen von Mangan in krystallisirtem oder krystallinischem Eisen nichts Auffallendes haben kann, wenn man berücksichtigt, dass die Aequivalentvolumina der beiden Metalle gleich grofs sind, dass beide Metalle isomorph sind, aber es muss auch beachtet werden, dass, nach Bromeis, bei der Behandlung von Roheisen mit Säuren bisweilen ein Rückstand von ganz unlöslichem Kieselmangan erhalten wird.

Der Analogie mit Kiesel, Phosphor und Schwefel nach, sollte man nun wohl glauben, dass in dem Hohofen auch der Kohlenstoff sich mit dem Eisen zu einem Kohlenstoffeisen von bestimmter Zusammensetzung, zu einem Carburete verbände, und dass dieses Carburet, wenn Eisen im Ueberschuss vorhanden,

sich in diesem auflöste. Ein Roheisen, welches etwa 5 Proc. Kohlenstoff auf diese Weise aufgenommen hat, zeigt in der That fast alle Eigenschaften einer bestimmten chemischen Verbindung; es krystallisirt aufserordentlich leicht, hat keine Spur von der Zähigkeit und Dehnbarkeit des metallischen Eisens und kann als ein nach der Formel Fe_4C zusammengesetztes Carburet betrachtet werden. Es ist das oben erwähnte Spiegeleisen. Aber eine Eigenschaft desselben lässt sich, bei dem jetzigen Stande der Wissenschaft, nicht mit der Ansicht in Einklang bringen, dass wirklich eine chemische Verbindung von Eisen und Kohlenstoff darin enthalten sei, oder dass es aus einer solchen bestehe. Beim langsamen Erkalten scheidet sich nämlich aus diesem Roheisen und überhaupt aus dem Roheisen, welches im Hohofen Kohlenstoff aufgenommen hat, eine sehr verschiedene Menge dieses Kohlenstoffs in der Form von Graphit aus. Es ist oben angeführt worden, dass sich das weifse Roheisen, wenn es bei hoher Temperatur geschmolzen worden und langsam erkalte, in graues Roheisen umwandele; diese Umwandlung beruht eben auf dieser Ausscheidung von Graphit. Je weniger beim Erkalten des aus dem Hohofen erhaltenen Roheisens eine solche Ausscheidung von Graphit stattfindet, desto weifser, härter und spröder zeigt sich dasselbe nach dem Erstarren und desto bestimmter ist die Krystallisation ausgesprochen, je mehr eine solche Ausscheidung von Graphit stattfindet, desto mehr grau, weniger hart und spröde ist das erstarrte Product, so dass zwischen dem silberglänzenden äufserst harten und spröden Spiegeleisen, welches keinen Graphit oder doch nur geringe Mengen desselben eingemengt enthält, und dem weichsten grauen Gusseisen, das sich feilen, abdrehen, bohren und meifseln lässt und worin der gröfste Theil des Kohlenstoffs auskrystallisirt, in der Form von Graphitblättchen vorkommt, sich ganz allmälige Uebergänge finden.

Die Annahme, dass eine beim Schmelzen entstandene chemische Verbindung des Eisens und Kohlenstoffs beim Abkühlen und Erstarren in ihre Bestandtheile, nämlich in Eisen und Kohlenstoff, zerfalle, vielleicht wegen der Tendenz des Kohlenstoffs zu krystallisiren, lässt sich nicht durch eine Analogie unterstützen, und man kann dagegen anführen, dass nach dem Auskrystallisiren von Kohlenstoff das Eisen nicht völlig kohlenstofffrei zurückbleibt.

Berzelius (Lehrbuch) meint, im Hohofen entstehe eine wirkliche chemische Verbindung des Eisens mit Kohlenstoff, diese löse dann noch einige Procente Kohlenstoff auf, wovon aber der

gröfste Theil, ehe das geschmolzene Eisen erstarre, wieder in Schuppen (als Graphit) auskrystallisire, um welche dann die chemische Verbindung von Eisen und Kohlenstoff erstarre. Ein Analogon hierzu fände sich in dem Verhalten des Silbers und Phosphors beim Schmelzen. Berzelius (Lehrbuch) führt nämlich an, dass sich das Silber beim Schmelzen mit mehr Phosphor verbinde, als es nach dem Erkalten zurückhalten könne, dass sich daher beim Erstarren der Masse ein Antheil Phosphor ausscheide und verbrenne, während eine chemische Verbindung von Phosphor und Silber zurückbleibe. Sehen wir zu, welche Menge Kohlenstoff in dem grauen Gusseisen, bei dessen Entstehung, wie oben gesagt, die Ausscheidung von Graphit am vollständigsten erfolgt, mit dem Eisen verbunden ist, so finden wir, dass dieselbe durchschnittlich etwa 1 Proc. beträgt. Ein Kohlenstoffeisen von 1 Proc. Kohlenstoffgehalt entspricht aber annähernd der Verbindung: $Fe_{20}C$; diese Verbindung müsste sich also, wenn Berzelius' Meinung die richtige wäre, im Hohofen bilden, und diese löste dann, man kann sagen mechanisch, denjenigen Kohlenstoff auf, welcher beim Erkalten auskrystallisirt. Es widerstrebt dem Gefühle, eine Verbindung: $Fe_{20}C$ oder vielleicht eine noch kohlenstoffärmere Verbindung — denn es wird bisweilen noch weniger Kohlenstoff als 1 Proc. beim Erstarren zurückgehalten — im Hohofen, bei hinreichendem Kohlenstoff, entstehen zu denken und dann anzunehmen, diese löse nun noch Kohlenstoff auf, ohne sich damit zu verbinden. Und was wären dann die verschiedenen Arten von weifsem Roheisen? wie hätte man sich darin den Antheil von Kohlenstoff zu denken, welcher darin über die Menge vorkommt, die zur Bildung des von Berzelius angenommenen kohlenstoffarmen Carburets erforderlich ist, und welcher doch nicht in der Form von Graphitblättchen darin enthalten ist? Dieser Antheil müsste auf eine eigenthümliche Weise gebunden sein. Eher, als diese Ansicht von Berzelius, würde ich noch die Ansicht von Karsten theilen, dass sich im Hohofen ein Carburet des Eisens, vielleicht: Fe_4C bilde, welches dann beim Erstarren in Kohlenstoff und in Subcarburet zerfällt, obgleich diese Ansicht die Annahme einer grofsen Manchfaltigkeit chemischer Verbindungen des Eisens mit Kohlenstoff, von auffallenden Verhältnissen, voraussetzt, und obgleich nach derselben das Zerfallen des Carburets in Kohlenstoff und Subcarburet wohl nicht anders erklärt werden kann als aus der Neigung des Kohlenstoffs, zu krystallisiren.

Wenn gar keine chemische Verbindung von Eisen mit Kohlenstoff existirte, oder wenn doch eine solche nicht beim Schmelzen des Eisens mit Kohle sich bildete, so würde man sagen, dass schmelzendes Eisen den Kohlenstoff gerade so auflöse, wie eine Flüssigkeit einen darin löslichen Körper auflöst, und dass beim Erkalten ein Antheil des Kohlenstoffs sich in Krystallen ausscheide, weil die Auflösungsfähigkeit des Eisens für Kohlenstoff bei niederer Temperatur weit geringer sei als bei höherer Temperatur, wie dies ja ziemlich allgemein für die Auflösungsmittel gilt. In der That ist die Ausscheidung des Graphits aus dem geschmolzenen Roheisen eine Erscheinung ganz ähnlich der, welche Auflösungen zeigen, die in höherer Temperatur gesättigt sind, nämlich ein theilweises Auskrystallisiren des aufgelösten Körpers in Folge der Temperaturerniedrigung. Es erklärte sich dann leicht, weshalb beim langsamen Erkalten des Roheisens, also z. B. wenn bei sehr hoher Temperatur geschmolzenes Roheisen sehr allmälig erstarrt, die reichlichste Ausscheidung von Kohlenstoff als Graphit stattfindet, weshalb, je nachdem dasselbe rascher erkaltet, eine minder reichliche, bei plötzlicher Abkühlung und also plötzlicher Erstarrung sogar nicht die mindeste Ausscheidung von Graphit erfolgt, so dass also ganz allmälige Uebergänge sich zeigen zwischen einem Roheisen, welches allen Kohlenstoff in Auflösung, keine Spur davon als Graphit eingemengt enthält, und einem Roheisen, worin fast aller Kohlenstoff als Graphit eingemengt ist, nur geringe Mengen in Auflösung vorkommen, wie schon oben gesagt wurde. Weshalb es kein Roheisen giebt, welches ein Gemenge aus völlig kohlenstofffreiem Eisen und Graphit darstellt, braucht kaum erläutert zu werden; die Erstarrung wird unter allen Umständen, auch bei noch so langsamem Erkalten, immer noch zu früh für das vollständige Auskrystallisiren des Kohlenstoffs erfolgen (Bromeis). Wenn man sich nun aber auch das flüssige Roheisen als eine Auflösung des Kohlenstoffs im flüssigen Eisen zu denken vermag, ähnlich einer Auflösung irgend eines Körpers in einer Flüssigkeit, so kann man sich doch keine klare Vorstellung davon machen, wie der gebundene Kohlenstoff, das heifst der Kohlenstoff, welcher sich nicht als Graphit ausgeschieden hat, in dem erstarrten Roheisen enthalten ist. In chemischer Verbindung soll er nicht vorkommen, mechanisch eingemengt ist er auch nicht; er muss also auf eine eigenthümliche Weise gebunden sein, welche wir uns nicht genau veranschaulichen können, für

welche wir aber etwas Analoges in manchen Metalllegirungen finden. Wenn, auf der einen Seite, die Sprödigkeit bei manchem schnell erkalteten und erstarrten Roheisen auf eine gezwungene Lagerung der Theilchen deutet, ähnlich der, wie sie bei rasch abgekühltem Glase stattfindet, so erklärt sich auf der andern Seite die grofse Sprödigkeit manches kohlenstoffreichen Roheisens aus der vollkommenen Krystallisation desselben.

Es ist aber gewiss nicht leicht, davon abzusehen, dass sich beim Schmelzen von Eisen mit Kohle, also im Hohofen, eine chemische Verbindung von Eisen und Kohle bilde, und zu glauben, dass nur eine Auflösung des Kohlenstoffs in flüssigem Eisen stattfinde. Der Umstand, dass das Eisen durch Cämentation Kohle aufnimmt, dass nämlich Eisen kohlehaltig wird, wenn man es zwischen Kohlenpulver erhitzt, nicht schmilzt, deutet auf ein grofses Vereinigungsstreben zwischen Eisen und Kohle, und wenn man auch die erhöhte Schmelzbarkeit und Krystallisirbarkeit nicht als Beweis einer stattgefundenen chemischen Verbindung gelten lassen will, weil z. B. Legirungen häufig einen niederen Schmelzpunkt haben, als ihre Bestandtheile, so spricht doch das Verhalten des Eisens, welches Kohlenstoff gebunden enthält, gegen manche Auflösungsmittel, dafür, dass dieses Gebundensein der Art ist, wie wir uns ein chemisches Gebundensein denken.

Concentrirte Salzsäure löst nämlich weifses Roheisen, welches keinen Graphit eingemengt enthält, z. B. manches Spiegeleisen, ohne einen kohligen Rückstand zu hinterlassen, indem sämmtlicher Kohlenstoff desselben verbunden mit Wasserstoff als Kohlenwasserstoff weggeht, so wie der Schwefel des Schwefeleisens, bei der Behandlung des letzteren mit Salzsäure, als Schwefelwasserstoffgas entweicht. Andere Arten des weifsen Roheisens und auch das graue Roheisen geben bei der Behandlung mit Salzsäure ebenfalls Kohlenwasserstoff, aber es bleibt ein Rückstand, welcher aus kleineren oder gröfseren Schuppen von Graphit besteht, die dem Eisen eingemengt waren. Die Menge dieses Rückstandes ist, wie sich aus Früherem ergiebt, am gröfsten bei dem weichsten grauen Gusseisen. Der Kohlenwasserstoff, welcher sich unter diesen Umständen bildet, ist zum Theil wohl das leichte Kohlenwasserstoffgas, das Sumpfgas, zum andern Theil aber ist es ein übelriechender flüssiger ölartiger Kohlenwasserstoff, welcher in den entweichenden Gasen abdunstet, die Gasleitungsröhre gleichsam fettig macht, von Alkohol und concentrirter Schwefelsäure aus dem Gase absorbirt wird und sich aus

diesen Auflösungen, wenn man dieselben in Wasser tröpfelt, ausscheidet. Schrötter erhielt auf diese Weise aus der dunkelrothen Auflösung in concentrirter Schwefelsäure ein dickliches grünliches Oel vom Geruche des Steinöls.

Man kann nun aber nicht umhin, anzunehmen, dass der Antheil Kohlenstoff, welcher bei dem Auflösen von Roheisen in concentrirter Salzsäure in chemischer Verbindung mit Wasserstoff als Kohlenwasserstoff auftritt, sich in chemischer Verbindung mit Kohlenstoff befunden hat, da eine chemische Vereinigung des Wasserstoffs mit dem Kohlenstoff nur möglich erscheint, wenn sich der letztere in *statu nascenti* befindet. Die Menge des Graphits, welche bei verschiedenen Analysen von einem und demselben grauen Roheisen erhalten wird, bleibt sich immer gleich (Bromeis), man kann deshalb mit Sicherheit sagen, dass der im Roheisen in der Form von Graphitschuppen vorkommende Kohlenstoff keinen Theil nimmt an der Bildung von Kohlenwasserstoff.

Auch das Verhalten des Roheisens gegen andere Auflösungsmittel rechtfertigt die Annahme einer chemischen Verbindung von Eisen und Kohlenstoff in demselben. Salpetersäure erzeugt nämlich aus dem gebundenen Kohlenstoff des weifsen Roheisens, wenn sie mäfsig concentrirt und bei erhöhter Temperatur einwirkt, eine röthlichbraune, sehr entzündliche pulverige Substanz, welche Wasserstoff und Sauerstoff, wahrscheinlich auch Stickstoff, enthält, einer organischen Verbindung gleicht (vielleicht eine sogenannte Nitro-Verbindung ist), zum Theil ungelöst bleibt, zum Theil sich mit rother Farbe in der sauren Flüssigkeit auflöst und auch in Kalilauge auflöslich ist. Sie pflegt oxydirte Kohle genannt zu werden. Lässt man die Säure kalt einwirken, so bemerkt man, dass sich zuerst schwarze in Kalilauge lösliche Flocken absondern, welche bei längerem Verweilen in der Säure und besonders beim Erwärmen in die rothbraune Substanz verwandelt werden. Bei der Behandlung des grauen Roheisens mit Salpetersäure scheidet sich aller eingemengter Graphit in Schuppen aus, und man bemerkt, wie diese Schuppen als ein mechanisches Hinderniss gegen das Angegriffenwerden des Metalls von der Säure wirken. Zugleich scheidet sich eine schwarze, nicht in Kalilauge lösliche, eisenhaltige Substanz aus, welche aber mehr oder weniger rasch in die vorhin erwähnte braune Substanz umgeändert wird, von der sich ein Theil in der Flüssigkeit auflöst. Auch beim Behandeln des grauen Roheisens mit kalter verdünnter Schwe-

felsäure und Salzsäure treten, neben dem oben erwähnten flüssigen Kohlenwasserstoffe, eine dunkelbraune, in Kalilauge lösliche, moderartige Substanz oder eine graphitähnliche, dem Magnete folgsame, schwarze Substanz auf, welche den ausgeschiedenen Graphitschuppen sich beimengen. Weifses Roheisen wird von dieser verdünnten Säure kaum angegriffen, es bedeckt sich darin mit einem schwarzen Staube.

Aus dem Verhalten des Roheisens gegen Auflösungsmittel zog Karsten den Schluss, dass der Kohlenstoff im Roheisen in drei wesentlich verschiedenen Zuständen vorkomme, nämlich theils chemisch mit einer gröfsern Menge Eisen verbunden, als Carburet, vielleicht Fe_4C, und als noch eisenreicheres Subcarburet, theils chemisch mit einer geringeren Menge Eisen verbunden als Polycarburet, theils mechanisch eingemengt, als Graphit in mehr oder weniger grofsen Blättchen. Das Spiegeleisen, überhaupt das weifse Roheisen, enthält, nach ihm, den ganzen Gehalt an Kohlenstoff in gleichartiger chemischer Verbindung durch die ganze Masse, es ist das erwähnte Carburet oder ein Subcarburet. Dasselbe gilt, wie schon jetzt gesagt werden mag, für den gehärteten Stahl. Wie sich aber unter bekannten Umständen der Kohlenstoff aus der Verbindung vollständig als Graphit isolirt, scheint sich, nach ihm, bei einem andern Theile des Kohlenstoffs das Streben zur Ausscheidung durch die Bildung eines Polycarburets zu erkennen zu geben. Ein solches Polycarburet stellt die schwarze, dem Magnete folgsame, Substanz dar, welche bisweilen bei dem Auflösen von grauem Roheisen in verdünnter Säure (siehe oben), so wie beim Auflösen von nicht gehärtetem Stahl und Schmiedeeisen in Säure sich absondert, der aber durch fortgesetzte Einwirkung der Säure bald das Eisen entzogen wird, weshalb es nicht möglich ist, dieselbe von constanter Zusammensetzung zu erhalten (Karsten's Eisenhüttenkunde. 3 Aufl. I. S. 452).

Die Ansicht von Karsten hat lange Zeit hindurch allgemeine Geltung gehabt. Im Jahre 1842 machte Bromeis (Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. 43. S. 241) darauf aufmerksam, dass die oft besprochenen Erscheinungen, welche das weifse Roheisen bei langsamem Erkalten, bei der Ausscheidung von Graphit und bei der Umwandlung in graues Roheisen zeigt, nicht auf das Vorhandensein einer wirklichen chemischen stöchiometrischen Verbindung deuten, sondern mit denen übereinstimmen, wie sie bei jeder Lösung oder Legirung vorkommen. Ich habe dies schon oben auseinandergesetzt. Er fand in einem vollkommenen Spiegeleisen

lange nicht die Quantität Kohlenstoff, welche der Formel: Fe_4C entspricht; er fand ferner in allen weifsen Roheisensorten mechanisch eingemengten Graphit, selbst das vollkommene Spiegeleisen war nicht frei davon, und die Verschiedenheit derselben wurde eben durch das wechselnde Verhältniss zwischen eingemengtem Kohlenstoff und aufgelöstem oder, wie man sagt, gebundenem Kohlenstoff bedingt. Im grauen Roheisen betrug die Menge des letzteren nur 0,9 Proc., und dieser Antheil muss, so sagt Bromeis, mit der Gesammtmasse des Eisens verbunden sein, indem jeder Grund fehlt, ihn in Verbindung mit einer kleinen Menge Eisen und diese Verbindung dann in der übrigen Masse reinen Eisens aufgelöst zu sehen. Ja es erscheint, nach dieser letztern Ansicht von Karsten, unbegreiflich, warum nicht das eine Eisentheilchen dieselbe Verwandtschaft zur Kohle, wie sein nebenliegendes, besitzen soll, da ihm doch hinreichende Kohle dargeboten ist. Es gelang auch nie, eine bestimmte Verbindung von Kohlenstoff und Eisen beim Auflösen von Eisen auszuscheiden, und wurde wirklich eine eisenhaltige Kohle erhalten, so war entweder die Auflösung nicht vollkommen gewesen oder durch zuviel umliegende reine Kohle unmöglich gemacht. Dass aber selbst der mit ziemlich starker Säure gekochte und lange digerirte kohlige Rückstand noch Eisen enthält, rührt nicht davon, dass es mit Kohle, sondern dass es mit Kieselerde (Kiesel?), Schwefel und Phosphor verbunden ist, dem dann oft auch noch eine reichliche Menge ganz unlösliches Kieselmangan sich beigesellt findet (a. a. O. Seite 248).

Wenn nun aus diesen Gründen Bromeis die Annahme einer chemischen Verbindung des Kohlenstoffs mit Eisen im Roheisen in Abrede stellt, so nöthigt ihn doch auf der andern Seite das Verhalten des Eisens gegen Salzsäure von einer solchen Verbindung zu reden! »Von der Thatsache und der Voraussetzung ausgehend,« so sagt er (a. a. O. Seite 244), »dass beim Auflösen von Eisen in verdünnter Wasserstoffsäure der mit dem Eisen wirklich chemisch gebundene Kohlenstoff an der Zersetzung des Eisens (*sic*) theilnehmen müsse und sich im *status nascens* mit dem ihm dargebotenen Wasserstoffe verbinden werde, dagegen die im Eisen nur mechanisch enthaltene Kohle keine Aenderung erleiden, sondern ganz unangefochten zurückbleiben würde, behandelte ich verschiedene Mengen der verschiedensten Eisensorten mit verdünnter warmer Salzsäure. Hierbei entwickelte sich neben Wasserstoff eine reichliche Menge Kohlenwasserstoffgas wie eine

geringe Menge eines sehr stinkenden flüssigen Kohlenwasserstoffs, der nach dem Auflösen zum Theil mit der, dem Eisen mechanisch eingemengt gewesenen, abgeschiedenen Kohle innig gemengt, aber nicht, wie Berzelius meint (?), damit chemisch verbunden, zurückbleibt, denn man kann ihn, ohngeachtet seiner Schwerflüchtigkeit, doch durch mehrtägiges Erhitzen des Rückstandes mit der überschüssigen Salzsäure so austreiben, dass die Lösung nur kaum noch danach riecht.«

Während also das Auftreten von Kohlenwasserstoff, beim Auflösen des Roheisens in concentrirter Salzsäure, zur Annahme einer chemischen Verbindung von Kohlenstoff und Eisen im Roheisen nöthigt, spricht das Auskrystallisiren sehr wechselnder Mengen von Graphit, beim Erstarren, das ist die Umwandlung des weifsen Roheisens in mehr oder weniger graues, durch Schmelzen in hoher Temperatur und langsames Erstarren, gegen die Existenz einer chemischen Verbindung von Kohlenstoff und Eisen in dem geschmolzenen Roheisen (siehe oben).

Sehr beachtenswerth für die Beurtheilung der Art und Weise des Vorkommens des Kohlenstoffs im Roheisen erscheint das Verhalten desselben gegen Chlorsilber und Kupferchloridlösung. Es ist bekannt, dass, wenn man auf unter Wasser befindliches Chlorsilber Eisen legt, eine Zersetzung erfolgt. Das Chlor des Chlorsilbers tritt an das Eisen, damit Eisenchlorür bildend, welches sich in dem Wasser auflöst, und das Silber bleibt in der Form des Chlorsilbers zurück. Es findet also eine Auflösung des Eisens statt wie bei der Behandlung mit Salzsäure, aber sie erfolgt nicht unter Entwickelung von Wasserstoffgas. Wie das reine Eisen verhält sich nun auch das Roheisen, überhaupt das kohlenstoffhaltige Eisen gegen Chlorsilber, das heifst, es reducirt unter den angegebenen Umständen das Silber, indem es sich als Chlorür auflöst. Eine wirkliche chemische Verbindung des Eisens mit Kohlenstoff, ein Carburet, wie es z. B. in dem Spiegeleisen vorkommen soll, würde, so scheint es wenigstens, eine solche Zersetzung des Chlorsilbers nicht bewerkstelligen können. Enthielte das Roheisen allen Kohlenstoff mechanisch eingemengt, so hätte diese Zersetzung nichts Auffallendes, aber derselbe müsste dann dabei, so sollte man wenigstens glauben, in reinem Zustande ungelöst zurückbleiben. Dies ist aber nicht der Fall. Der eingemengte Graphit bleibt als solcher zurück, der sogenannte gebundene Kohlenstoff tritt aber in der Form der oft erwähnten moderartigen in Kalilauge löslichen Substanz auf, und, wenn auch nur

vorübergehend, kommen auch glänzende, dem Magnete folgsame, Blättchen (Karsten's Polycarburete) zum Vorschein. Wie gegen Chlorsilber verhält sich das kohlehaltige Eisen auch gegen Kupferchloridlösung, das heifst, das Eisen löst sich darin zu Chlorür und der Kohlenstoff bleibt theils als Graphit, theils als moderartige Substanz zurück (siehe unten Analyse der Eisensorten).

Es bleibt also kaum etwas anders übrig, als für das Vorkommen des sogenannten gebundenen Kohlenstoffs im Eisen einen eigenthümlichen Verbindungszustand anzunehmen, eine höchst innige Mengung, wie wir sie in Auflösungen, in Legirungen einander ähnlicher Metalle und in Verbindungen, welche Gemenge isomorpher Körper sind, antreffen. Das Aequivalentvolumen des Graphits berechnet sich in der That nicht sehr abweichend von dem des Eisens, wenn man bei der Berechnung das specifische Gewicht 1,8 für Graphit benutzt (II. 1. S. 144). Beim Austreten aus diesem Verbindungszustande besäfse dann der Kohlenstoff, wie im *statu nascenti*, die Fähigkeit, Verbindungen einzugehen, aber die Verbindung wäre doch nicht so innig, dass nicht eine mechanische Ausscheidung in der Form von Graphitblättchen, bedingt durch die Krystallisationskraft, erfolgen könnte*). Karsten selbst hat neuerlichst ausgesprochen, dass bestimmte Verbindungsstufen zwischen Eisen und Kohle in den Eisencarbureten (soll wohl heifsen in den verschiedenen Eisensorten O.) nicht aufzufinden seien, sondern dass die Vereinigung beider Körper mit einander von 0 bis zum Maximum des Kohlengehalts — etwa 5,93 Proc. — in unbestimmten Verhältnissen ununterbrochen fortschreite (Journ. f. pract. Chem. Bd. 40. S. 229).

Wie gering die Neigung des Kohlenstoffs ist, sich direct mit den Metallen zu verbinden, dafür liefert das Ausbringen der Metalle im Allgemeinen den Beweis. Wäre das Vereinigungsstreben zwischen den Metallen und Kohlenstoff irgend beträchtlich, so würden beim Ausschmelzen der Metalle aus den Erzen Kohlenmetalle resultiren. Mit Phosphor und Kiesel ist es ziemlich eben so. Man erhält nicht leicht bestimmte Verbindungen derselben mit Metal-

*) Ein solcher Verbindungszustand scheint immer da einzutreten, wo von zwei Körpern, welche sich chemisch mit einander verbinden können, der eine im grofsen Uebermaafse vorhanden ist. Schon Karsten bemerkt als auffallend, dass bei der Zersetzung des Chlorsilbers durch schwefelhaltiges Eisen, nicht Schwefeleisen ungelöst bleibt, sondern dass dabei der Schwefel als Schwefelwasserstoffgas entweicht, was andeute, er sei mit der ganzen Masse des Eisens verbunden.

len, wohl aber leicht Legirungen oder Gemenge von Phosphor- oder Kiesel-Metallen mit Metallen. Wenn nicht das Auskrystallisiren von Graphit und geschmolzenem Roheisen stattfände, würde man ohne Frage die verschiedenen Eisensorten als Gemische gröſserer oder geringerer Mengen von Kohleneisen mit reinem Eisen gelten lassen können. Der Umstand, dass beim Behandeln des Eisens mit Salzsäure ein Kohlenwasserstoff auftritt, der im Aequivalente mehr als ein Aequivalent Kohlenstoff enthält (eine organische Verbindung), spräche dafür, dass ein höheres Carburet darin enthalten sei, wenn er eben nicht für einen ganz eigenthümlichen Verbindungszustand spricht.

Die Resultate der chemischen Untersuchung einiger Roheisenarten (aus Karsten's angeführtem Werke) mögen nun hier einen Platz finden, theils weil dadurch am kürzesten ein Bild von der Zusammensetzung des Roheisens gegeben wird, theils weil dieselben bezeugen, was im Vorhergehenden ausführlich besprochen, dass nämlich die Beschaffenheit des Roheisens nicht sowohl von der Gröſse des Kohlenstoffgehalts als von dem relativen Verhältnisse des gebundenen und freien Kohlenstoffs abhängig ist. Das Zeichen — bedeutet, dass auf den Körper nicht untersucht wurde, das Zeichen 0, dass der Körper nicht gefunden wurde.

Weiſses Roheisen.

	1.	2.	3.	4.	5.
Gebundener Kohlenstoff	5,14	5,8	4,125	2,910	4,92
Ungebundener Kohlenstoff	0	0	0	0	0
Schwefel	0,002	Spuren	0,025	0,010	0,017
Phosphor	0,080	—	—	0,080	—
Silicium	0,556	0,524	—	0,001	—
Mangan	4,496	4,662	—	1,790	—

1) Spiegeleisen aus 14 Thln. Spatheisenstein, 9 Thln. Brauneisenstein erblasen. 2) Spiegeleisen aus Spatheisenstein, specif. Gew. 7,65. 3) Weiſses Roheisen bei sehr übersetztem Gange aus Brauneisenstein mit heiſsem Winde erblasen, specif Gew. 7,58. 4) Weiſses Roheisen bei möglichst scharfem übersetztem Gange erblasen (1). 5) Blumiges Floss.

Graues Roheisen.

	1.	2.	3.	4.	5.
Gebundener Kohlenstoff	2,080	0,682	0,89	1,03	0,58
Ungebundener Kohlenstoff	2,370	2,919	3,71	3,62	2,57
Schwefel	0,001	0,013	—	—	—
Phosphor	9,080	2,179	—	—	—
Silicium	1,312	0,682	—	—	—
Mangan	7,421	—	—	—	—

1) Siehe weiſses Roheisen 1. 2) Siehe weiſses Roheisen 3, specif. Gew.

7,03. 3) Aus Brauneisenstein mit Holzkohle erblasen. 4) Aus Brauneisenstein mit Zusatz von Spatheisenstein. 5) Aus ochrigem Brauneisenstein mit Coaks erblasen.

Bromeis untersuchte einige Roheisensorten in Rücksicht auf den Gehalt von gebundener und eingemengter Kohle; er erhielt die folgenden Resultate:

	1. graues Roheisen.	2. ord. weifses Roheis.	3. grelles weifses R.	4. gahres weifses R.	5. vollkommnes Spiegeleisen.	
Gebundener Kohlenstoff	0,930	1,514	2,518	2,908	3,100	Proc.
Eingemengter Kohlenstoff	2,340	1,040	0,500	0,550	0,720	»

Bromeis giebt an, dass er in dem allervollkommensten Spiegeleisen nie mehr als 3,8 Proc. Kohle gefunden habe, was mit den Resultaten von Berthier übereinstimmt, der den durchschnittlichen Gehalt an Kohle im Spiegeleisen zu 3,6 Proc. angiebt. Karsten hat aber, bei neuen Untersuchungen (Journ. f. prakt. Chem. Bd. 40. S. 230) bis 5,7 Proc. Kohle darin gefunden. Das Minimum des Kohlenstoffgehalts in einem Eisen, welches noch den Namen Roheisen oder Gusseisen führen soll, beträgt nach den Analysen 2,5 bis 3 Proc.

Auf die Beschaffenheit des aus dem Hohofen erblasenen Roheisens hat nicht allein die Beschickung, sondern vorzüglich auch die Temperatur des Ofens den gröfsten Einfluss. Es ist, nach Karsten, fast unzweifelhaft, dass sich im Ofen bei jeder Beschickung anfangs stets weifses Roheisen bildet und dass dieses erst in sehr hoher Temperatur zur Umwandlung in graues Roheisen disponirt wird. Immer nämlich wird weifses Roheisen aus dem Ofen erhalten, wenn aus irgend einem Umstande die Temperatur im Ofen vor der Form und etwas über der Form nicht hoch genug ist, oder wenn das geschmolzene Metall zu schnell in das Gestell gelangt, nicht lange genug der Einwirkung einer starken Hitze ausgesetzt war.

Das Spiegeleisen, die vollkommste Art des weifsen Roheisens, wird aus leicht flüssigen Erzen bei gahrem Gange des Ofens, der auf der Grenze zum rohen Gange steht, erhalten, so namentlich aus Spatheisenstein, und es ist, aus diesem dargestellt, immer durch einen beträchtlichen Gehalt an Mangan ausgezeichnet (siehe die mitgetheilten Analysen). Eine nicht bedeutende Erniedrigung der Temperatur macht, dass sich das Eisen nicht vollständig mit Kohle sättigt, und bei einer stärkeren, durch Vermehrung des Erzes in der Beschickung, erfolgt die Reduction nicht vollständig,

tritt also roher Gang ein (Seite 476). In beiden Fällen wird nicht Spiegeleisen, sondern weifses, dichtes, körniges Roheisen erhalten. Eine Erhöhung der Temperatur bewirkt die Ausscheidung des Kohlenstoffs als Graphit; es entsteht das sogenannte halbirte Eisen, welches den Uebergang zum grauen graphithaltigen Roheisen bildet, und bei noch bedeutenderer Erhöhung der Temperatur, z. B. durch enge Gestelle, wird graues Roheisen aus der Beschickung erhalten. Daher eben ist es nur möglich, aus leichtflüssigen Erzen das Spiegeleisen zu erzielen.

Das weifse grelle Roheisen, das weifse Roheisen von übersetztem Gange enthält stets weniger gebundenen Kohlenstoff als das Spiegeleisen. Es entsteht in Folge der, durch einen solchen Gang bedingten, niederen Temperatur, welche die Reduction unvollständig macht und welche verhindert, dass das reducirte Eisen die zur Bildung von Spiegeleisen erforderliche Menge von Kohle aufnehmen konnte. Dies Roheisen scheidet sich unmittelbar vor der Form oder selbst unter derselben von der Schlacke, und diese entzieht ihm wieder, weil sie, wie immer bei einem rohen Gange, sehr reich an Eisenoxydul ist, einen Theil des aufgenommenen Kohlenstoffs. Es ist reiner als das Spiegeleisen, da es aus angegebenem Grunde nicht allein weniger Kohle, sondern auch weniger Silicium, Mangan u. s. w. enthält, welche bei der niederen Temperatur nicht reducirt werden konnten. Zur Bereitung von Stabeisen, zum Verfrischen, eignet sich dasselbe, wenn es frei von Schwefel ist, sehr gut, und man stellt es wohl absichtlich für diesen Zweck dar. Enthalten die Erze Schwefelmetalle oder Schwefelsäure-Salze (Gyps, Schwerspath), so wird es reich an Schwefeleisen sein, weil dieses erst in hoher Temperatur von der Schlacke zerlegt wird. Auch Phosphor und Kiesel kann dasselbe aus den Erzen in beträchtlicher Menge enthalten.

Das weifse körnige Roheisen von gahrem Gange (Karsten) entsteht bei völlig gahrem Gange des Ofens, bei strengflüssiger Beschickung — wo das Resultat ein graues hitziges Roheisen sein müsste — immer dann, wenn durch irgend einen Umstand die Hitze im Schachte und Gestelle abnimmt, namentlich, wenn wegen eines zu weiten Gestelles (wie es sich mehr oder weniger bei Oefen findet, die lange Zeit im Gange waren) der Schmelzraum zu tief nach der Form zu herabsinkt, die Erze deshalb nicht lange genug in der concentrirten Hitze verweilen. Weniger leicht kann es sich auch aus leichtflüssigen Erzen bilden,

die ebenfalls wegen ihrer Leichtflüssigkeit schnell den Ofen passiren, also nicht lange in der starken Hitze bleiben. Holzkohlenöfen liefern es seltener, weit häufiger die heifseren Coaksöfen, — welche bei gehörig heifsem Gange das dunkelgraue Roheisen geben, — wenn die Temperatur im Gestell durch einen Umstand, z. B. durch Coaks, welche wegen vieler Lösche wenig Hitze geben, zu niedrig geworden ist. Im Aeufseren gleicht dies weifse Roheisen sehr dem Roheisen von übersetztem Gange, es enthält auch ohngefähr eben so viel Kohlenstoff als dieses. Immer ist sein Kohlenstoffgehalt gröfser als der des grauen Roheisens, welches bei erforderlich hoher Temperatur aus demselben entstanden wäre. Die Art und Weise der Bildung dieses weifsen Roheisens von gahrem Gange (die Schlacke zeigt den gahren Gang deutlich an) ist sehr verschieden von der Art und Weise der Bildung des weifsen Roheisens von übersetztem Gange. Während, wie oben bemerkt, bei diesem der Kohlenstoffgehalt geringer war als der des Spiegeleisens, weil es wegen der nicht hinreichend hohen Temperatur nicht im Stande war, sich mit Kohlenstoff zu sättigen, ist bei Entstehung des weifsen Roheisens von gahrem Gange die Temperatur im Schachte völlig hoch genug, um das gesättigte Kohlenstoffeisen (Spiegeleisen) zu erzeugen, im Gestell aber, besonders vor der Form, wo die Scheidung des Eisens von der Schlacke erfolgt, ist die Temperatur nicht hoch genug, um die Umwandlung dieses Eisens in graues Roheisen zu bewerkstelligen. Das Eisen wird hier nur theilweise entkohlt, obgleich es überall von Kohle umgeben ist, indem alle die Processe vor sich gehen, welche bei der Bildung von grauem Roheisen stattfinden, indem namentlich durch Einwirkung des geschmolzenen Eisens auf die Schlacke, auf Kosten von einem Antheile Kohlenstoff des ersteren, Siliciumeisen gebildet wird. Die Farbe des Eisens wird in Folge dieser Aufnahme von Silicium mehr oder weniger grau, so dass man das Product wegen dieser Farbe, wegen der körnigen Beschaffenheit und der gahren Schlacke wohl für ein graues Roheisen gehalten hat, von welchem es sich aber durch die Art und Weise, wie der Kohlenstoff gebunden ist, unterscheidet. Es verhält sich im Allgemeinen wie das vorige weifse Roheisen, ist sehr dickflüssig und erstarrt rasch, eignet sich deshalb nicht zum Guss, wohl aber zur Darstellung von Schmiedeeisen, zum Verfrischen, wenn es nicht reich ist an Kiesel und Schwefel.

Das graue Roheisen entsteht, nach Karsten, wie vorhin gesagt, durch Einwirkung einer höheren Temperatur auf das weifse

Roheisen, welches sich immer zuerst im Ofen bildet. Die erste Art, sie kann graues Roheisen von leichtflüssiger Beschickung genannt werden, entsteht bei gahrem Gange des Ofens bei den Beschickungen, welche Spiegeleisen zu liefern im Stande sind, also im Allgemeinen bei leichtflüssigen Beschickungen, durch eine hohe Temperatur im Gestell, also wenn z. B. das Gestell enge ist und wenn die Beschickung durch den Zuschlag etwas strengflüssiger gemacht wurde. Es ist oben angeführt worden, dass, wenn Spiegeleisen in hoher Temperatur geschmolzen wird, es bei nicht raschem Erkalten zu grauem Roheisen erstarrt; und es entsteht daher das graue Roheisen von leichtflüssiger Beschickung, im Ofen aus dem Spiegeleisen, in Folge der Einwirkung einer hohen Temperatur auf dasselbe. Ist die Beschickung sehr leichtflüssig, wobei das Eisen nicht lange genug der starken Hitze im Gestelle ausgesetzt bleibt, sondern rasch durch die leichte flüssige Schlacke in den Heerd hinabsinkt, so kann es kaum vollkommen grau erhalten werden.

Dass das graue Roheisen aus dem weifsen durch Einwirkung einer höheren Temperatur entsteht, zeigt die Erfahrung; welche Wirkung die hohe Temperatur ausübt, darüber können nur Vermuthungen aufgestellt werden. In dem Ofen selbst kann, durch Einwirkung der hohen Temperatur auf das Kohleneisen, eine Ausscheidung des Kohlenstoffs als Graphit nicht stattfinden, weil wenn dies geschähe, auch bei schneller Abkühlung des Products graues Roheisen, nicht weifses, erhalten werden müsste. Durch die hohe Temperatur und das längere Verweilen des Kohleneisens im Schmelzraume vor der Form, welches die Folge einer etwas strengflüssigen Beschickung ist, wird demselben ein Antheil Kohle entzogen, da das durch schnelles Erkalten weifs erhaltene Product stets weniger Kohlenstoff gebunden enthält als das Spiegeleisen, oder was dasselbe ist, da die Menge des gebundenen und freien Kohlenstoffs des grauen Products immer geringer ist als die des Spiegeleisens. Es entsteht also aus dem Spiegeleisen, dem Carburet, zuerst ein, weniger Kohlenstoff enthaltendes Eisen, ein Subcarburet, das den Kohlenstoff nicht so fest gebunden enthält, als jenes, — welches die beständigste Verbindung zwischen Kohle und Eisen darstellt, — und aus welchem sich daher in Folge der, durch die höhere Temperatur herbeigeführten, langsamen Erstarrung, der Kohlenstoff als Graphit, das heifst krystallinisch, ausscheidet (Karsten).

Bei strengflüssigen Beschickungen, wo die Tempe-

ratur in dem Ofen noch höher wird, und das Eisen, wegen der Zähflüssigkeit der Schlacke, genöthigt ist, noch längere Zeit vor der Form, in Berührung mit der Schlacke, zu verweilen, schreitet, besonders in Folge der Einwirkung des Kohleneisens auf die Schlacke, die erwähnte Entkohlung unter gleichzeitiger Bildung von Kieseleisen noch weiter fort, und es resultirt die zweite Art des grauen Roheisens, welche sehr strengflüssig ist, im Ganzen weniger Kohle enthält als die vorige, sehr reich an Kieseleisen ist, beim Erkalten wenig Graphit ausstöfst und welche selbst in dünne Stücken gegossen, also bei ziemlich raschem Erkalten nicht weifs wird, sondern unverändert grau bleibt. Diese zweite Art des grauen Roheisens, das graue Roheisen von strengflüssiger Beschickung, wird vorzüglich in den Steinkohlen- und Coaks-Hohöfen Englands erblasen und zum Guss verwandt, da es die Formen sehr gut ausfüllt. Es scheint nicht allein der geringe Gehalt an Kohlenstoff die Ursache zu sein, dass beim Erstarren, welches ziemlich rasch erfolgt, eine Ausscheidung des Graphits in gröfseren Blättchen nicht stattfindet, sondern es scheint auch das in reichlicher Menge vorhandene Kieseleisen diese Ausscheidung zu verhindern (Karsten).

Stellen wir nun aus dem Vorhergehenden die Umstände zusammen, unter denen weifses oder graues Roheisen zu erzielen ist, so ergiebt sich, wie schon früher erwähnt, als allgemeines Resultat, dass stets im Ofen anfangs weifses Roheisen gebildet wird, welches durch eine hohe Temperatur vor und über der Form in graues Eisen verwandelt, oder zur Umwandlung in solches, beim langsamen Erkalten, geschickt gemacht wird, dass also, wenn die erforderliche Temperatur nicht stattfindet, eine Umwandlung des weifsen Roheisens in das graue nicht erfolgt. Diese Umwandlung erfolgt daher nicht bei zu leichtflüssiger Schlacke, wie sie, wegen Bildung von leichtflüssigen Manganoxydulsilicaten, von Erzen fällt, welche reich an Manganoxyden sind, so namentlich von Spatheisenstein, oder wie sie bei übersetztem Gange des Ofens oder bei Mangel an Kalk (Zuschlag), in Folge der Bildung von leicht schmelzbaren Eisenoxydulsilicaten entsteht, indem bei leichtflüssigen Beschickungen die Temperatur im Ofen natürlich geringer ist, als bei strengflüssigen, und indem das Eisen schnell durch die Schlacke hindurch geht, daher nicht lange genug in der höhern Temperatur im Gestelle über der Form und in Wechselwirkung mit der Schlacke erhalten wird. Sie erfolgt ferner nicht, wenn das Gestell durch leichte Kohlen bei starkem Winde nicht genug

erhitzt wird, oder wenn Schacht und Gestell, durch zu geringe Lebhaftigkeit beim Verbrennen der Kohle, wie eine solche bei Versetzungen im Ofen, bei sehr mit Wasserdunst beladener Gebläseluft eintreten kann, zu kalt bleiben, oder wenn die Luft des Gebläses, wegen zu bedeutender Erweiterung des Gestelles, nicht mehr kräftig genug wirken kann und wenn das Erz zu unvorbereitet in den Schmelzraum kommt. Bemerkt muss aber noch werden, dass einige Körper, so namentlich der Phosphor und auch der Schwefel, dem Roheisen eine weifse Farbe ertheilen, so dass unter Umständen das Resultiren eines weifsen Eisens auf das Vorhandensein von Phosphor und Schwefel deuten kann.

Bei Anwendung desselben Erzes und desselben Zuschlages wird also, wie gesagt, aus dem Hohofen durch Veränderung oder Vermehrung der Kohlenmenge weifses oder graues Roheisen erzielt werden können. Dies bestätigen auch die Resultate zweier ganz gleicher Hohöfen in Frankreich, von denen der eine graues, der andere weifses Roheisen, bei Verwendung desselben Erzes und derselben Kohlen, darstellt. In dem Ofen, welcher graues Roheisen liefert, sind zur Erzeugung von 1 Thl. grauem Roheisen 1,84 Thle. Kohle erforderlich, während in dem andern Ofeu 1 Thl. weifses Roheisen mit 1,286 Thln. Kohle dargestellt wird.

Unter übrigens gleichen Umständen wird die Strengflüssigkeit der Beschickung oder der Flüssigkeitszustand der Schlacke von der Menge des Zuschlages abhängig sein. Da die den Eisenoxyden in den Eisenerzen beigemengten Substanzen meist quarziger oder thoniger Natur sind, so ist der Kalkstein der am häufigsten erforderliche Zuschlag. Um eine passend schmelzbare und nicht viel Eisenoxydul enthaltende Schlacke zu erhalten, ist eine gewisse Menge des Kalkes erforderlich. Wird die Menge des Kalkes zu gering genommen, so bildet sich Eisenoxydulsilicat; wird die Menge des Kalkes über einen gewissen Punkt vergröfsert, so entsteht ein zu stark basisches, schwer schmelzbares, Silicat, welches selbst Veranlassung zum Verstopfen des Ofens geben kann und jedenfalls die Erzeugung eines sehr hitzigen grauen Roheisens zur Folge hat.

Nach den Resultaten der in grofser Menge, namentlich von Karsten, Berthier und Sefström, angestellten Analysen der verschiedenartigsten Hohofenschlacken, scheinen dieselben im Allgemeinen Silicate von Kalkerde und Thonerde darzustellen, in denen der Sauerstoff der Kieselsäure dem Sauerstoffe der Basen entweder gleich oder bis doppelt

so grofs ist, scheinen dieselben also Drittel- oder Zweidrittel-Silicate, oder Gemische von beiden zu sein. Seltener nur stellen sie kieselsäurereichere Silicate dar *). Der Flüssigkeitszustand dieser Silicate und der Schlacke wird sehr durch das Verhältniss bedingt, in welchem Kalkerde und Thonerde zu einander stehen, und es braucht wohl kaum erwähnt zu werden, dass auch die Manganoxydul- und Eisenoxydul-Silicate auf die Schmelzbarkeit der Schlacke den gröfsten Einfluss ausüben, da z. B. Drittelsilicate von Manganoxydul und Eisenoxydul (3 RO, SiO_3) sehr leicht schmelzen, während das Drittelsilicat von Thonerde und Kalkerde eine sehr strengflüssige Verbindung ist.

Um die grofse Verschiedenheit der Zusammensetzung der Schlacke zu zeigen, mögen die folgenden Analysen aufgeführt werden.

*) Wenn man, mit Berzelius, für ein neutrales Silicat ein solches hält, in welchem der Sauerstoff der Kieselsäure das Dreifache vom Sauerstoffe der Base beträgt, so muss natürlich ein Silicat, in welchem der Sauerstoffgehalt der Kieselsäure dem Sauerstoffgehalte der Base gleich ist, als ein Drittelsilicat betrachtet werden. Der Metallurg nennt indess gewöhnlich das letztere Silicat ein einfaches Silicat, ein Singulosilicat, oder ein Silicat schlechthin, und bezeichnet dann mit dem Namen Bisilicat ein Silicat, welches doppelt so viel Sauerstoff in der Kieselsäure als in der Base enthält (das Zweidrittelsilicat). Auch die Bezeichnung dieser Silicate weicht dann von der gewöhnlichen Bezeichnung ab. Die Formel CS bezeichnet das Kalksilicat, in welchem der Sauerstoff der Kieselsäure dem Sauerstoff des Kalkes gleich ist, also das einfache Silicat der Metallurgen, das Drittelsilicat der Chemiker (3 CaO, SiO_3); eben so bezeichnet AS das Thonerdesilicat, in welchem der Sauerstoff der Kieselsäure dem Sauerstoff der Thonerde gleich ist, also das Silicat: Al_2O_3, SiO_3, das Drittelsilicat. Die Formel CA^2S^3 drückt eine Verbindung von 1 At. CS und 2 At. AS aus, also 3 CaO, SiO_3 + 2 (Al_2O_3, SiO_3) (Epidot). Allgemein ausgesprochen bezeichnen also die Buchstaben C, A, S u. s. w. immer Gewichtsmengen von Kalk, Thonerde und Kieselsäure, welche gleiche Quantitäten Sauerstoff enthalten. Setzt man daher z. B. in der Formel CAS^2, das C gleich 1 Aeq. Kalk (CaO), so bedeuten A und S nur $1/3$ Aeq. Thonerde und Kieselsäure, weil 1 Aeq. Thonerde und Kieselsäure 3 Aeq. Sauerstoff enthalten (Al_2O_3 und SiO_3); setzt man aber in der Formel A und S gleich 1 Aeq., wie es, um Brüche zu vermeiden, geschehen muss, so hat man das C, und so alle Zeichen, welche ein Oxyd: RO darstellen, zu verdreifachen; CAS^2 ist daher 3 CaO, Al_2O_3 + 2 SiO_3 oder 3 CaO, SiO_3 + Al_2O_3, SiO_3, das heifst eine Verbindung von 1 Aeq. Kalkdrittelsilicat und 1 Aeq. Thonerdedrittelsilicat. Die Verwirrung und die Erschwerung des Studiums der Wissenschaft, welche solche abweichende Benennungs- und Bezeichnungsweisen zur Folge haben, überwiegen bei weitem den Vortheil, den der Eingeweihte aus denselben zieht.

	1.	2	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.
Kieselerde	50,0	39,0	70,12	65,0	40,4	52,8	36,6	46,6	40,0
Kalkerde	26,4	19,6	19,71	12,3	17,2	5,6	35,8	28,3	28,1
Magnesia	2,0	2,4	0,70	2,5	1,2	9,0	4,8	—	—
Thonerde	18,6	26,0	6,25	8,0	16,8	3,4	18,4	18,8	14,0
Eisenoxydul . . .	2,4	5,0	1,45	5,0	21,0	1,4	2,0	1,8	Spur
Manganoxydul . .	0,0	0,0	1,40	4,5	0,8	26,2	0,0	2,6	1,0

1.) Nach Berthier. Von Thoneisenstein mit Holzkohle erhalten. Glasig durchscheinend hell olivengrün. Sauerstoffverhältniss in der Kieselsäure und den Basen ohngefähr wie 4 : 3. 2.) Nach Berthier. Von Rasenerze und Thoneisenstein. Dicht grünlichgrau, nicht vollständig geflossén; fast Silicat. 3.) Nach Karsten. Von Raseneisenstein, bei gahrem Gange. Bläulichweifs, glasig, an den Kanten durchscheinend. Enthält mehr Kieselsäure als zum Bisilicat erforderlich. 4.) Nach H. Reinsch. Glasartig bouteillengrün, oder hell- bis dunkelblau. Zu Töpferglasur benutzt. Enthält noch 2,00 Kali. Der Sauerstoff der Kieselsäure ist das Dreifache vom Sauerstoff der Basen. 5.) Nach Berthier. Von Spatheisenstein, bei übersetztem Gange. Theils glasig, theils steinig aufgeblasen erbsengelb. Nähert sich einem Silicate. 6.) Nach Berthier. Von Spatheisenstein, bei einem Ofengange, wo Spiegeleisen erfolgt. Theils steinig, theils glasig, gut geschmolzen. Alle diese Schlacken stammen von Holzkohlenhohöfen. 7.) Aus Coaks-Hohöfen, bei einem Gange, wo graues Roheisen erfolgt. Glasig, bläulich und schwärzlich grau, durchscheinend. 8.) Aus Coaks-Hohöfen. Glasig, lichtgrau durchscheinend. 9.) Nach Montmarin. Bei gahrem Gange des Ofens mit rohen Steinkohlen erhalten. (Karsten's Eisenhüttenkunde, 2te Aufl. Thl. III. Seite 218 u. f.)

Das aus dem Hohofen erblasene Roheisen wird häufig, um es zu Gusswaaren anzuwenden, umgeschmolzen. Das Umschmelzen geschieht bei geringen Mengen, für feinere Gusswaaren, in Tiegeln; bei gröfseren Mengen in Schachtöfen, welche Kupoloöfen genannt werden, oder in Flammenöfen. Die Kupoloöfen haben ohngefähr 6 — 8 Fufs Höhe und $1\frac{1}{2}$ — 2 Fufs Durchmesser. Sie bestehen meist aus übereinander gestellten und durch Schrauben verbundenen gusseisernen Cylindern, sind mit feuerfesten Steinen ausgefüttert und mit einer Form oder zwei Formen für das Gebläse versehen. Man giebt in dieselben abwechselnd Gichten von Roheisen und Brennmaterial (Holzkohlen oder Coaks) und lässt das im untern Theile des Ofens, im Heerde, angesammelte flüssige Eisen durch eine über der Sohle des Heerdes angebrachte Oeffnung nach Bedürfniss ab. Auch bei diesen Oefen hat die Benutzung von heifser Gebläseluft bedeutende Ersparniss an Brennmaterial zur Folge gehabt. In den Kupoloöfen einer Berliner Eisengiefserei schmolz man bei kalter Luft mit 20 Pfd. Coaks $1\frac{1}{4}$ Ctr. Roheisen, bei Anwendung von Luft von 180° C. aber 2 Ctr. Die zum Umschmelzen des Roheisens benutzten Flammen-

öfen haben im Allgemeinen die Einrichtung des Seite 505 Fig. 23 abgebildeten Puddlingsofens.

Beim Umschmelzen in Tiegeln wird das Roheisen natürlich am wenigsten verändert, da es weder mit Kohle noch in bedeutendem Grade mit der Luft in Berührung kommt; beim Umschmelzen in Flammenöfen erleidet es die bedeutendsten Veränderungen. Die verschiedenen Arten des Roheisens eignen sich nicht gleich gut zum Umschmelzen, und einige derselben sind zum Umschmelzen, besonders in Kupoloöfen und Flammenöfen, ganz unbrauchbar. Dem weifsen Roheisen, welches den Kohlenstoff gebunden enthält, wird dieser beim Umschmelzen in so hohem Grade entzogen, dass es die Natur des Roheisens ganz verliert, in einen gefrischten Zustand übergeht und zu Gusswaaren ganz untauglich wird. Am meisten geeignet zum Umschmelzen ist das graue Roheisen von nicht zu leichtflüssiger Beschickung, indem dies durchaus weich bleibt, während das von sehr leichtflüssiger Beschickung erblasene graue Roheisen durch das Umschmelzen sehr geneigt wird, an der Oberfläche, besonders an den Rändern weifs, also hart zu werden.

Schmiedeeisen. Es ist oben Seite 471 besprochen worden, weshalb man aus den Erzen zunächst stets Roheisen oder Gusseisen darstellt, auch wenn dies nicht zu Gusswaaren benutzt werden soll; das Ausbringen ist vollständiger, und es ist nur so ein ununterbrochener Betrieb im Schachtofen zu erreichen. Selbst die zäheste Varietät des Gusseisens, das graue Gusseisen, muss immer noch spröde genannt werden, da es nur schwache Hammerschläge, ohne zu zerspringen, verträgt, und da selbst schneller Wechsel der Temperatur ein Zerspringen desselben zur Folge haben kann. Diese Sprödigkeit des Gusseisens ist von seiner krystallinischen oder körnigen Structur abhängig, und diese wird durch die in demselben enthaltenen fremden Körper, so durch den mit dem Eisen verbundenen Schwefel und Phosphor, Kiesel etc. und namentlich durch den theils gebundenen, theils mechanisch eingemengten Kohlenstoff bedingt. Das reine von fremden Körpern völlig freie Eisen ist sehr zähe, äufserst dehnbar und hämmerbar. Der Process der Darstellung von hämmerbarem Eisen aus dem Gusseisen, welcher der Frischprocess, das Frischen des Eisens genannt wird, muss also im Allgemeinen in der Entfernung der fremden Körper aus dem letztern bestehen. Eine vollständige Trennung der fremden Körper wird durch den Frischprocess nicht erreicht, sie ist aber auch nicht nöthig, ja sie würde das Schmiede-

eisen für manche Anwendungen weniger tauglich machen, indem z. B. ein etwas Kohle enthaltendes Eisen eine weit gröfsere Härte und Festigkeit besitzt, als das völlig reine Eisen, und dabei doch vollkommen hämmerbar ist.

Die Abscheidung des Kohlenstoffs, Kiesels, Schwefels, Phosphors etc wird bei dem Frischprocesse durch Oxydation derselben erreicht. Man schmilzt das Gusseisen unter Zuführung einer passenden Menge von Luft und Hinzufügung von Eisenhammerschlag oder sehr basischem Eisenoxydulsilicat (Gahrschlacke), deren Sauerstoff mit dem Kohlenstoff Kohlenoxydgas, mit dem Kiesel, Phosphor und Schwefel: Kieselsäure, Phosphorsäure, schweflige Säure, mit den Metallen der alkalischen Erden, dem Aluminium und dem Mangan: Oxyde und Oxydul bildet. Das Kohlenoxyd und die schweflige Säure entweichen, die Kieselsäure und Phosphorsäure geben mit den alkalischen Erden, der Thonerde, dem Manganoxydul und einer Quantität gebildeten Eisenoxyduls, eine Schlacke, die Frischschlacke Bei vorhandener beträchtlicher Menge von Phosphor im Roheisen kann mit Vortheil beim Frischen, um die Oxydation des Phosphors zu befördern, ein Zusatz von Kalk gegeben werden.

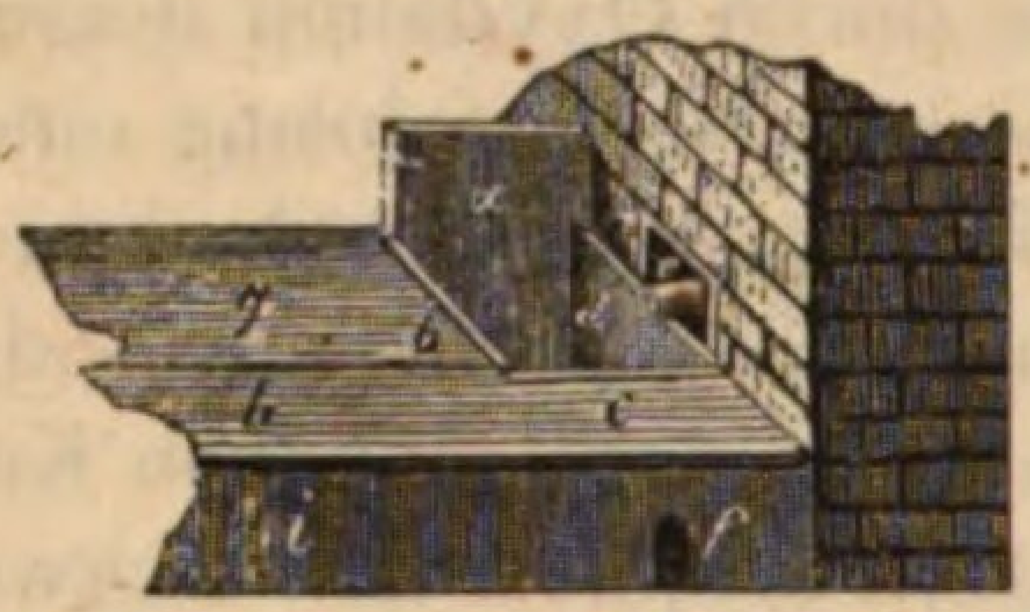
Man hat zwei Hauptarten des Frischprocesses zu unterscheiden. Bei der ersten, der ältesten Art, welche da, wo es an Steinkohlen fehlt, oder wo Holzkohlen noch in hinreichender Menge zu mäfsigem Preise zu haben sind, befolgt wird und welche namentlich in Deutschland noch die gebräuchlichste ist, wird das Roheisen auf einem Heerde durch Holzkohlen unter Anwendung eines Gebläses geschmolzen und bearbeitet; bei der zweiten, neueren Art, welche da, wo Holzkohlen theuer sind und Steinkohlen das Hauptbrennmaterial abgeben, so namentlich in England, befolgt wird, schmilzt und bearbeitet man das Roheisen auf der Sohle eines Flammenofens, welcher durch Steinkohlenflamme erhitzt wird. Die erstgenannte Art wird gewöhnlich als das Frischen in Heerden, die zweite Art als das Frischen im Flammenofen unterschieden, die letztere heifst auch das Puddlingsfrischen oder Puddeln, weil das Roheisen auf der Sohle des Flammenofens auf passende Weise umgerührt (gepuddelt) wird. Der Flammenofen wird dann der Puddlingsofen genannt.

Das Frischen in Heerden wird in verschiedenen Gegenden auf manchfach abgeänderte Weise ausgeführt. In dem Folgenden soll die sogenannte deutsche Frischarbeit kurz besprochen wer-

den, weil sich dann das Wesen des Frischprocesses sehr gut erläutern lässt.

An der Seitenmauer eines Heerdes, welcher sich etwa einen Fufs über die Hüttensohle erhebt, befindet sich eine vierseitige Vertiefung, in welcher durch gusseiserne Platten ein vierseitiger Raum, das Feuer, begrenzt ist (Fig. 22, siehe Scheerer's Lehrbuch der Metallurgie, I. S. 68). Dies ist der Raum, in welchem der Process ausgeführt wird.

Fig. 22.



Soll das Frischen beginnen, so legt man das Feuer mit angefeuchteter Kohlenlösche und kleinen Kohlen aus und füllt es mit Kohlen an. Hierauf schiebt man das zu frischende Roheisen, in Gestalt von ohngefähr 6 Fufs langen, 9 Zoll breiten, $1^1/_2$ Zoll dicken Platten (Gänzen) schräg in das Feuer des Gebläses, so dass es von dem Windstrome getroffen werden kann, schüttet Kohlen darüber und lässt das Gebläse an, wo es dann in Gestalt von Tropfen abschmilzt. Diese erste Periode des Frischens wird das Einschmelzen genannt. Bei dem Abschmelzen von der Ganz kommt das Roheisen mit einer sehr grofsen Oberfläche in Berührung mit der Luft. Durch den Sauerstoff derselben wird ein Theil des Eisens oxydirt, der Sauerstoff des so entstandenen Eisenoxyduloxydes, sowie des Eisenoxyduls, welches in der Gahrschlacke und dem Schwahl (gesinterter Schlacke) vom vorhergehenden Frischen, die man beim Einschmelzen zusetzt, enthalten sind, und der Sauerstoff der Gebläseluft selbst, wirken ferner oxydirend auf die übrigen Bestandtheile des Roheisens, so namentlich auf das Silicium und den Kohlenstoff und auf das Mangan, den Schwefel und den Phosphor, wenn diese im Roheisen enthalten waren. Die durch Oxydation des Siliciums entstandene Kieselsäure, sowie die Kieselsäure des Sandes, welcher stets an den Gänzen klebt und welcher den Kohlen beigemengt ist, wenn diese mit Sand gelöscht werden, bildet mit den entstandenen basischen Oxyden, so z. B. dem Eisenoxydul und dem Manganoxydul, ein sehr leichtflüssiges Silicat, die Rohschlacke, welche über dem geschmolzenen Eisen steht und welche während des Einschmelzens von Zeit zu Zeit durch das Schlackenloch *f* abgelassen wird, ohne jedoch das Eisen ganz von derselben zu entblöfsen.

Die Rohschlacke ist ein Drittelsilicat: $3\ FeO, SiO_3$, neutrales Silicat der Metallurgen: $f\dot{e}S$ (siehe Anmerkung auf Seite 496) oder

enthält selbst noch mehr Kieselsäure. Kommt in dem Roheisen Phosphor vor, so findet sich in der Rohschlacke Phosphorsäure und dann kann, wie erwähnt, mit Vortheil beim Einschmelzen etwas Kalk zugesetzt werden, welcher die Oxydation des Phosphors begünstigt. In der Rohschlacke ist das Eisenoxydul so fest an die Kieselsäure gebunden, dass der Sauerstoff desselben nicht auf den Kohlenstoff des Roheisens bei der Temperatur wirkt, bei welcher das Einschmelzen erfolgt, sie kann also nicht entkohlend wirken, hindert vielmehr den Entkohlungsprocess, indem sie das Eisen überzieht und so den Zutritt der Luft zu demselben absperrt. Sie fliefst sehr dünnflüssig mit rother Farbe und erstarrt beim Erkalten sehr schnell zu einer schwarzgrauen metallisch glänzenden Masse. Die folgenden Analysen werden die Zusammensetzung derselben verdeutlichen.

	Rohschlacken.			
	1.	2.	3.	4.
Eisenoxydul	67,24	61,2	62,0	61,3
Kieselsäure	31,16	28,0	32,3	17,2
Magnesia	0,65	2,4	1,4	0,1
Kalkerde	—	0,9	—	2,7
Thonerde	—	0,2	—	0,2
Manganoxydul	—	6,7	2,6	0,5
Phosphorsäure	—	—	—	16,5

1. Von Mitscherlich analysirt. Fast genau Drittelsilicat (Silicat), welches nach der Berechnung 68,84 Eisenoxydul und 31,16 Kieselsäure enthalten würde. 2. Von Karsten analysirt; beim Verfrischen von grauem Coak-Roheisen gefallen. 3. Von Walchner analysirt. 4. Von Karsten analysirt; das Roheisen enthielt 5,5 Proc. Phosphor, und war nicht ganz grau.

Nachdem das Einschmelzen beendet ist und das Gebläse noch einige Zeit lang fortgewirkt hat, wird dies abgestellt und nun zu der Operation des Rohaufbrechens geschritten. Man entblöfst nach abgelassener Schlacke das eingeschmolzene Eisen von den Kohlen, reinigt das Feuer von dem angeschmolzenen Schwahl, hebt mittelst einer Brechstange das Eisen, welches sich bei gehörig gahrem Gange in drei bis vier Theile zertheilen lässt, über die Kohlen, bedeckt es mit Kohlen und schmilzt es bei verstärktem Winde wieder nieder. Wenn sich nach diesem einmaligen Rohaufbrechen das niedergeschmolzene Eisen noch zu roh zeigen sollte, wenn es sich nämlich noch nicht zu einem Klumpen geballt hat, wenn es eine röthlichweifse oder rothe Farbe, nicht eine gelblichweifse Farbe besitzt, wenn röthliche oder bläuliche Funken, welche auf Rohschlacke deuten, nicht silberweifse Funken

von Gahrschlacke und oxydirtem Eisen aufsteigen, so muss das Rohaufbrechen noch einmal oder selbst noch zweimal wiederholt werden.

Die Schlacke, welche sich nach dem Rohaufbrechen und Niederschmelzen bildet, ist, wie leicht einzusehen, weniger reich an Kieselsäure und um so weniger reich, je mehr sich das Eisen der Gahre nähert, wo sie zuletzt zur **Gahrschlacke** wird, deren Zusammensetzung mehr oder weniger annähernd dem sechsstel kieselsaurem Eisenoxydul entspricht (6 FeO, SiO_3; Subsilicat: fe^2S). Sie hat nach dem Erstarren eine eisengraue Farbe, ist weniger geflossen, schimmernd, schwer. Die folgenden Analysen mögen die Zusammensetzung der Gahrschlacken versinnlichen.

	Gahrschlacken.			
	1.	2.	3.	4.
Kieselsäure	16,4	7,6	12,1	5,6
Eisenoxydul	79,0	82,10	84,3	85,5
Magnesia	—	2,8	1,0	—
Kalkerde	3,0	—	0,1	2,4
Thonerde	1,2	1,1	0,1	0,1
Manganoxydul	0,6	6,8	2,8	0,05
Phosphorsäure	—	—	—	4,7

1. Von Berthier analysirt. 2. Von Sefström analysirt; sehr gahre Gahrschlacke. 3. Von Karsten analysirt. In einer spätern Periode bei demselben Frischen erhalten, bei welchem die Rohschlacke 3 (Seite 501) gefallen. 4. Von Karsten analysirt. In einer späteren Periode bei dem Frischen erhalten, bei welchem die Rohschlacke 4 fiel (Seite 501).

Die Gahrschlacke dient als trefflicher Zusatz, um das Gahren des einzuschmelzenden Eisens zu befördern, und zwar als um so trefflicher, je basischer, das heifst je reicher an Eisenoxydul dieselbe ist, indem der Sauerstoff desjenigen Eisenoxyduls, welches in gröfserer Menge darin enthalten ist, als zur Bildung von Drittelsilicat (3 FeO, SiO_3, neutrales Silicat der Metallurgen) erforderlich, vorzugsweise den Kohlenstoff des Roheisens oxydirt. Durch das so aus der Gahrschlacke reducirte Eisen wird wenigstens theilweis der Verlust an Eisen ersetzt, welcher durch Oxydation beim Frischen stattfindet, wobei man zu beachten hat, dass das Aequivalent des Eisens fast fünfmal so grofs als das des Kohlenstoffs ist.

Da bei dem Niederschmelzen des Eisens nach dem Rohaufbrechen die Gahrschlacke nicht abgelassen wird, so befindet sich nach Beendigung desselben ein Gemenge von schon stark entkohltem Eisen, von Gahrschlacke und von Kohlen in dem Feuer.

Dies Gemenge wird nun nochmals aufgehoben, was das Gahraufbrechen heifst, das Feuer von der anhängenden Gahrschlacke sorgfältig mittelst Brechstangen gereinigt und mit den vorher über dem Eisen befindlichen glühenden Kohlen gefüllt. Hierauf schmilzt man bei verstärktem Winde, also bei höherer Temperatur, das Eisen wieder nieder. Das Eisen geräth dabei in eine kochende Bewegung, es wird an der Form wieder halbflüssig, bietet dadurch dem Winde viele Berührungspunkte dar und es erfolgt so die noch erforderliche Entkohlung und die Trennung der Schlacke von dem gefrischten Eisen.

Nach beendetem Gahreinschmelzen findet sich am Boden des Feuers die gefrischte Eisenmasse, der Deul oder die Luppe genannt, umgeben von den Schlacken. Man hebt dieselbe aus dem Feuer, wobei die Schlacke zum Theil abfliefst, giebt ihr durch Klopfen und Schlagen mit hölzernen Hämmern eine reine und glatte Oberfläche und schmiedet oder walzt sie, nachdem sie in mehrere Stücke zerschlagen, aus, wodurch die etwa noch anhängenden oder eingemengten Schlacken vollständig entfernt werden. Sogleich nach Herausnahme der Luppe aus dem Feuer wird dies zum neuen Frischprocesse wieder zugerichtet.

Die Ausbeute an Schmiedeeisen, welche von dem Roheisen erhalten wird, muss, wie leicht einzusehen, bei einer und derselben Art des Frischens, abgesehen von der Geschicklichkeit der Arbeiter, vorzugsweise von der Beschaffenheit des Roheisens abhängig sein; man erhält 72 — 78 Procent.

Durch Anwendung von erhitzter Gebläseluft ist auch bei dem Frischen nicht allein das wöchentliche Ausbringen gesteigert, sondern auch die relative Menge des Brennmaterials vermindert worden.

Es muss bemerkt werden, dass der gebundene Kohlenstoff des weifsen Roheisens beim Frischprocesse viel leichter oxydirt wird, als der Graphit des grauen Roheisens, und dass das sehr heifs (mit Coaks) erblasene graue Roheisen wegen seines beträchtlichen Gehalts an Silicium ohne eine vorhergehende Entfernung dieses Siliciums nicht mit Vortheil zu einem guten Stabeisen gefrischt werden kann. Wo man daher gutartige und leichtflüssige Erze verschmilzt, kann der Gang des Hohofens so eingerichtet werden, dass man aus demselben weifses Roheisen erzielt, wo man aber wegen Beschaffenheit der Erze und des Brennmaterials sehr graues an Graphit und Silicium reiches Gusseisen erhält, muss, vor Anwendung dieses Eisens zum Verfrischen eine vor-

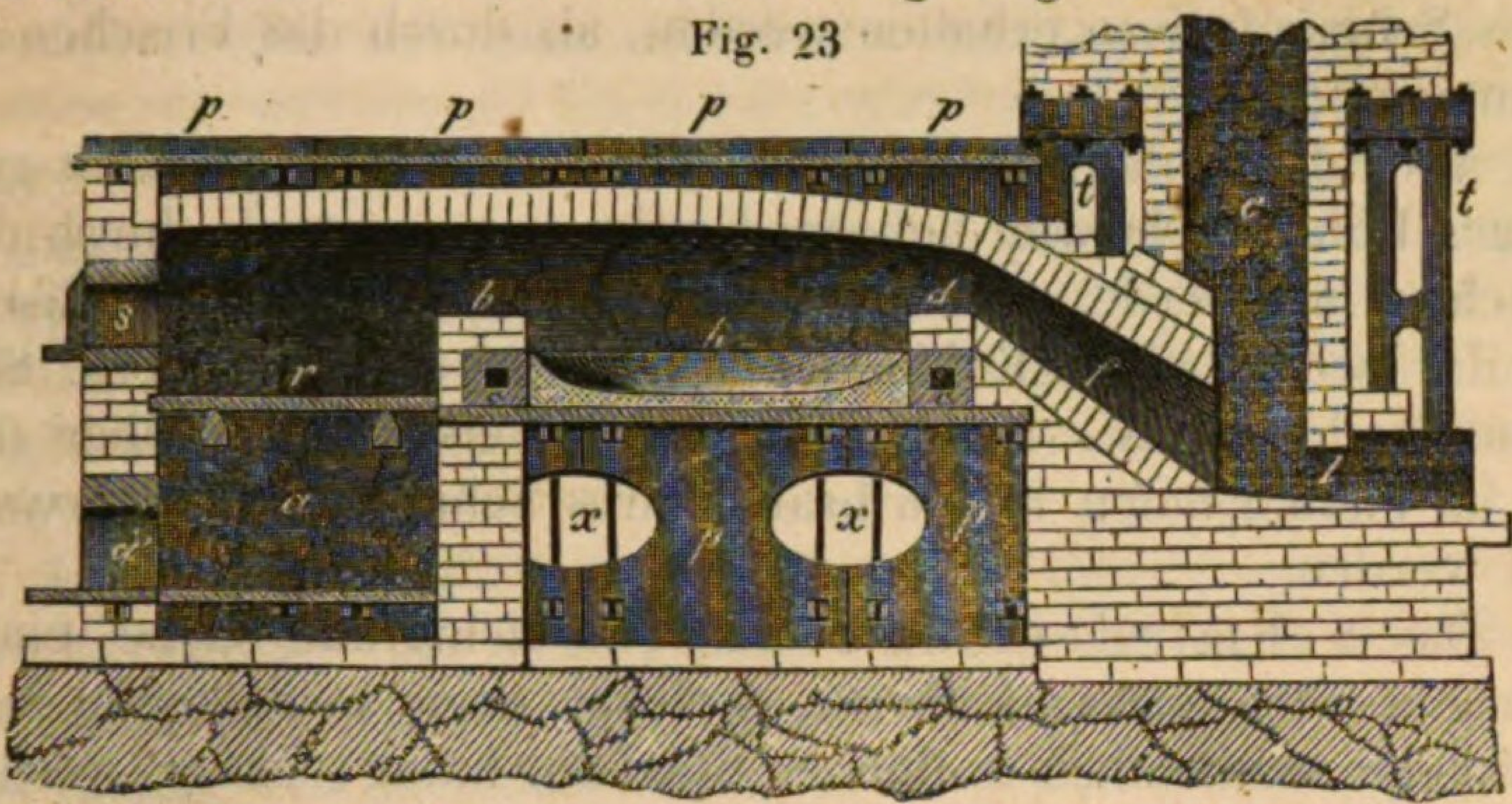
bereitende Operation mit demselben vorgenommen werden, welche nicht allein eine Entfernung des Siliciums bezweckt, sondern welche auch das graue Roheisen in weifses umändert, das heifst, welche den mechanisch eingemengten Graphit, der äufserst hartnäckig der Oxydation beim Frischen widersteht, in chemische Verbindung mit dem Eisen bringt und in solcher erhält. Diese Operation wird das Weifsmachen genannt; sie besteht im Allgemeinen in einem Niederschmelzen des Eisens vor dem Winde und raschem Abkühlen des Products, welches so vollkommen weifs erhalten wird, und den Namen Feineisen erhält. Gewöhnliches graues Roheisen, wie es mit Holzkohlen erhalten wird, liefert aber ohne vorhergehendes Weifsmachen ein sehr gutes Stabeisen.

Das Frischen in Flammenöfen; die Puddlingsarbeit. In England besonders, und im Allgemeinen überall da, wo Holzkohlen wegen ihres hohen Preises nicht, oder wenigstens nicht in ausgedehntem Maafse, zum Frischen des Eisens benutzt werden können, wo man also natürlich auch in den Hohöfen Steinkohlen oder Coaks als Brennmaterial anwendet, muss man diese Brennmaterialien auch beim Frischen des Eisens anwenden. Das Frischen kann in diesem Falle indess nicht, wie es oben beschrieben, auf Heerden ausgeführt werden. Wo der hohe Preis der Holzkohlen die Anwendung derselben beim Frischen unmöglich macht, wo man also hinsichtlich des Brennmaterials auf Coaks oder Steinkohlen oder Torf angewiesen ist, muss das Frischen in Flammenöfen ausgeführt werden (s. oben S. 499). Steinkohlen und Coaks können nämlich keineswegs als Ersatz der Holzkohlen bei dem Heerdfrischen dienen. Die meisten Steinkohlen und die daraus dargestellten Coaks, wenn auch letztere in geringerm Maafse, enthalten Schwefelverbindungen, durch deren Schwefel das zu frischende Eisen schwefelhaltig wird, und die Coaks erfordern aufserdem zum Verbrennen eine so hohe Temperatur, dass bei derselben eine Entkohlung nicht leicht stattfinden, eher eine Vereinigung des Eisens mit Kohle erfolgen kann. Um mit Steinkohlen und Coaks zu frischen, muss nur die Flamme derselben, die damit erhitzte Luft, mit dem Eisen in Berührung kommen.

Fig. 23 zeigt einen zum Eisenfrischen bestimmten Flammenofen, einen Puddlingsofen oder Puddelofen im Durchschnitt (siehe übrigens Scheerer, Lehrbuch der Metallurgie, I. S. 101). *r* ist der Rost, *h* der vertiefte Heerd zur Aufnahme des Eisens, *b* der

Sattel, welcher beide von einander trennt, *d f* der Kanal, durch welchen die Gase in den Schornstein gelangen.

Fig. 23



Das in Quantitäten von ohngefähr 300 bis 350 Pfd., in Stücken in den Ofen gebrachte Feineisen wird bei lebhaftem Feuer und Luftzuge bis zum Erweichen rasch erhitzt, dann bei vermindertem oder unterbrochenem Luftzuge mittelst Harken durch eine in der Einsatzthür befindliche kleine Oeffnung über die Heerdsohle ausgebreitet und umgerührt (gepuddelt, von *puddle*), wobei man das Schürloch am Roste mehr oder weniger öffnet, um behufs der Oxydation Luft zu dem Eisen zu lassen. Es zeigen sich auf dem breiigen Eisen blaue Flämmchen von entweichendem und brennendem Kohlenoxydgas, die breiige Beschaffenheit verliert sich immer mehr, das Eisen wird zäher und steifer, und anstatt mit rother Farbe zu glühen, glüht es endlich mit heller Farbe. Sobald der Frischprocess, die Entkohlung, beendet ist, sobald nämlich das Eisen eine sandige Beschaffenheit zeigt, steigert man die Hitze zum Weifsglühen, damit das auf der Sohle ausgebreitete Eisen zu grofsen Massen geschweifst, zu Bällen vereinigt werden kann, aus welchen man dann durch einen schweren Hammer oder durch Walzwerk die noch eingemengte Schlacke auspresst.

Der gröfste Theil der bei dem Frischprocesse sich bildenden Schlacke, welche reicher an Kieselsäure als die Gahrschlacke (Seite 502) ist, fliefst im Ofen von dem Eisen ab und kann von Zeit zu Zeit durch eine Oeffnung abgelassen werden, nach welcher hin man der Heerdsohle eine geringe Neigung giebt.

Im Allgemeinen erfolgt bei dem Frischen im Flammenofen die Abscheidung der Kohle und auch der nachtheiligen Bestandtheile des Roheisens nicht so gleichförmig, als bei dem Frischen

in Heerden und es wird daher durch das letztere aus gutartigem, nur wenig Phosphor und Silicium enthaltenden, Roheisen ein besseres Schmiedeeisen erhalten werden, als durch das Frischen im Flammenofen.

Aber durch das Frischen im Flammenofen wird ein nicht gutartiges Roheisen in weit höherm Grade verbessert als durch das Frischen im Heerde, weil bei diesem die Berührung des Eisens mit der reducirenden Kohle der Oxydation des Phosphors, Siliciums hinderlich ist. Nicht gutartiges Roheisen kann daher fast nur im Flammenofen in ein brauchbares Schmiedeeisen verwandelt werden.

Das Schmiedeeisen besitzt eine lichtgraue Farbe, einen körnigen oder zackigen Bruch, welcher nach sorgfältigem Ausschmieden, namentlich in dünnen Stücken, hakig (sehnig) werden kann. Es lässt sich sowohl kalt als heifs schmieden, kann zu sehr dünnem Draht ausgezogen, nicht aber zu sehr dünnen Blättchen ausgeplättet werden. Das specif. Gew. schwankt zwischen 7,30 und 7,91, ist durchschnittlich also 7,6. Sowohl durch Ausstrecken zu Blech als auch durch Ausziehen zu Draht wird das specif. Gew. erhöht; so zeigte Eisen, welches in starken Stäben ein specif. Gew. von 7,8010 besafs, nach dem Auswalzen zu dünnem Blech ein specif. Gew. von 7,8621, und Eisen von 7,7938 specif. Gew. erhielt zu dünnem Draht ausgezogen das specif. Gew. von 7,8425 (Karsten).

Characteristisch für das Schmiedeeisen ist, dass es, glühend in kaltem Wasser abgelöscht, nicht spröde wird, dass es sich alsdann noch schmieden lässt. Diese Eigenschaft, beim Ablöschen nicht spröde zu werden, zeigt das Schmiedeeisen in um so höheren Grade, je weniger Kohlenstoff dasselbe enthält, und es ist dadurch natürlich die Menge des Kohlenstoffs bestimmt, welche es überhaupt enthalten darf. Karsten fand in festem, harten Stabeisen nur 0,1 Proc., in sehr weichem 0,02 Proc. Kohlenstoff, was auffallend wenig erscheint. Bromeis erhielt bei der, oben Seite 485 erwähnten, Untersuchung die folgenden Resultate:

	1.	2.	3.	4.	5.	6.	
	nach schwäbischer Methode aus weifsem Roheisen gefrischt.			nach mägdesprunger Methode aus verschiedenen Roheisensorten gefrischt.			
Gebundener Kohlenstoff	0,238	0,384	0,380	0,104	0,237	0,660*)	Proc.
Eingemengter Kohlenstoff	0,080	Spur	0,020	0,220	0,260	Spuren.	

*) Stahlartig? O.

Uebersteigt der Kohlenstoffgehalt des Eisens einen gewissen Betrag, so vermindert sich beim Ablöschen die Hämmerbarkeit oder sie verliert sich ganz, das Eisen wird hart und spröde und ist dann ein stahlartiges Eisen oder wirklicher Stahl (siehe unten). Dieser Betrag kann durchschnittlich zu 0,5 Proc. gesetzt werden, er darf um so gröfser sein, je weniger von Silicium, Schwefel, Phosphor in dem Eisen vorkommt, so dass er bei einem von fremdartigen Bestandtheilen ganz freien Eisen bis auf 0,65 Proc. steigen kann, ehe dasselbe nach dem Ablöschen auffallend härter wird als vorher.

In der Weifsglühhitze wird das Schmiedeeisen weich, und es lassen sich dann Stücke desselben mittelst des Hammers zusammenkneten, sie lassen sich schweifsen, wie man sagt. Nur die Schweifsbarkeit ist es, welche gestattet, dass das Schmiedeeisen, da dasselbe im gewöhnlichen Ofenfeuer so gut wie unschmelzbar ist, in die manchfaltigsten Formen gebracht werden kann, welche also überhaupt die ausgedehnte Anwendbarkeit desselben bedingt. Phosphor und Schwefel, welche sich, wie oft erwähnt, sehr gewöhnlich im Roheisen finden, müssen durch den Frischprocess so vollständig als möglichst entfernt werden, weil dieselben dem Stabeisen sehr nachtheilige Eigenschaften ertheilen. Der Phosphor vermindert die Festigkeit des Schmiedeeisens und verursacht, wenn er in gröfseren Mengen vorkommt, dass es kalt nicht mehr geschmiedet werden kann, er macht es kaltbrüchig; 0,3 Proc. Phosphor erweisen sich, nach Karsten, im Schmiedeeisen als unschädlich; 0,75 Proc. vermindern die Festigkeit und 1 Proc. macht es aufserordentlich brüchig. Der Schwefel benimmt dem Eisen die Schmiedbarkeit im glühenden Zustande, macht es rothbrüchig, und zwar sind äufserst geringe Mengen desselben hinreichend, um diese nachtheilige Wirkung hervorzubringen. In sehr rothbrüchigem Schmiedeeisen fand Karsten nämlich nur 0,03375 Proc., also in 100000 Thln. desselben nicht völlig 34 Thle. Schwefel und in einem andern nur $\frac{1}{10000}$ Schwefel. Das Silicium ertheilt ebenfalls dem Schmiedeeisen die nachtheilige Eigenschaft, brüchig zu sein, und es darf deshalb in gutem Stabeisen die Menge des Siliciums, nach Karsten, 0,05 Proc. nicht übersteigen (?). Auch Kupfer, Antimon und viele andere der sogenannten unedlen Metalle vermindern die Festigkeit des Schmiedeeisens und machen dasselbe spröde oder brüchig.

Nach dem Mitgetheilten stellt sich als das beste Stabeisen dasje-

nige heraus, welches keinen andern Körper aufser Kohle neben dem Eisen enthält, aber man kann nicht sagen, dass das Eisen um so besser sei, je weniger Kohle es enthalte, indem ein sehr wenig Kohle enthaltendes Eisen sehr weich ist, also wenig Festigkeit besitzt, während ein Eisen mit etwas gröfserem Kohlegehalt ebenfalls noch vollkommen schmiedbar ist und dabei doch eine viel gröfsere Festigkeit zeigt, also für die meisten Anwendungen, nämlich da wo Härte und Festigkeit in Betracht kommen, geeigneter ist.

Sehr verdünnte Salzsäure und Schwefelsäure lösen das Stabeisen langsam mit Zurücklassung eines schwarzen Rückstandes, welcher ein graphitisches Ansehen hat, aber nach dem Aussüfsen und Trocknen vom Magnet angezogen wird und beim Glühen unter Luftzutritt rothes Eisenoxyd zurücklässt. Bleibt diese graphitähnliche Substanz länger in der Säure, so ändert sie sich in eine schwarzbraune, dem Magnete nicht folgsame, humusartige Kohle um und Salpetersäure verwandelt sie sehr bald in das schon oben Seite 484 erwähnte braune Pulver, welches sich, ohne einen Rückstand zu hinterlassen, noch vor dem Glühen verbrennen lässt. Dies Verhalten des Stabeisens veranlasste Karsten zur Annahme eines Polycarburets in dem Stabeisen, welches durch verdünnte Säure daraus abgeschieden, durch fortgesetzte Behandlung mit Säure aber zerlegt werde. Concentrirte Salzsäure löst das Stabeisen ohne Rückstand (auch wenn es Graphit eingemengt hält?). Bei dem Auflösen in Salzsäure und Schwefelsäure bildet sich der oben Seite 483 erwähnte riechende ölartige Kohlenwasserstoff. Verdünnte Salpetersäure hinterlässt bei gewöhnlicher Temperatur die braunrothe Substanz, welche sich in der Wärme löst und die Flüssigkeit braun färbt (Karsten). Wenn man nicht den Kohlenstoff der ganzen Masse des Eisens auf eine eigenthümliche Weise eingemengt sich denken will (Seite 488), so kann man ein Carburet (vielleicht: FeC) mit Eisen innig gemengt darin annehmen. Dies Carburet giebt dann mit concentrirter Salzsäure Kohlenwasserstoff; verdünnte Salzsäure scheidet es, gemengt mit Eisen, welches davon eingehüllt ist, aus, durch fortgesetzte Behandlung wird es aber zersetzt unter Bildung einer humusartigen Substanz.

Die übrigen Eigenschaften des Schmiedeeisens fallen im Allgemeinen mit denen des reinen Eisens zusammen (siehe dies), anstatt dessen es auch in den meisten Fällen, so zur Darstellung von Eisenpräparaten, Anwendung erleidet. Da nur sehr reines Schmiedeeisen zu kleinen Gegenständen sich verarbeiten lässt und zu

dünnem Draht ausgezogen werden kann, so benutzt man für diese Fälle meistens kleine Nägel oder feinen Draht.

Ferrum limatum; Limatura Martis. In den Officinen werden unter diesen Namen die sehr zarten Feilspähne von reinem Schmiedeeisen aufbewahrt. Man kann dieselben aus sehr reinem oxydfreien Stabeisen mittelst einer sehr feinen Feile darstellen, oder man kann die in den Handel kommenden, als Abfall, wenn ich nicht irre beim Spitzen des Drahtes für Hecheln, gewonnenen äufserst reinen und zarten Feilspähne benutzen. Das Präparat muss ein zwischen den Fingern höchst zart anzufühlendes Pulver darstellen, eisengrau glänzend (graphitfarben), nicht schwärzlich oder bräunlich von oxydirtem Eisen sein und sich in reiner Salzsäure leicht und vollständig ohne Entwickelung eines sehr übelriechenden Wasserstoffgases auflösen. Diese Auflösung darf nicht durch Schwefelwasserstoffgas schwarz gefällt werden (Kupfer) und nachdem in derselben, durch Erhitzen mit Salpetersäure, das Eisenchlorür in Eisenchlorid umgeändert und dann durch einen Ueberschuss von Ammoniakflüssigkeit Eisenoxyd ausgefällt worden ist, darf die von diesem abfiltrirte ammoniakalische Flüssigkeit keine Metalle aufser etwa Spuren von Mangan enthalten. Kupfer wird, wenn dasselbe nicht schon vorher durch Schwefelwasserstoff entfernt ist, an der mehr oder weniger blauen Färbung dieser Flüssigkeit und, nach dem Ansäuern mit Salzsäure, durch Schwefelwasserstoff und Blutlaugensalz an den resp. entstehenden schwarzen und braunrothen Niederschlägen erkannt; Zink giebt sich, nach dem Fortschaffen des Kupfers mittelst Schwefelwasserstoffwasser, durch einen weifsen Niederschlag kund, welcher auf Zusatz von Ammoniak (nöthigenfalls auch von etwas Schwefelwasserstoffwasser) sofort entsteht, und welcher sich in zugesetztem concentrirten Essig nicht auflöst (Unterschied vom Mangan). Kupfer und Zink enthält das *Ferrum limatum*, wenn es in Schlosserwerkstätten gesammelt wurde, weil in diesen das Eisen mittelst Kupfer oder Messing gelöthet wird.

Nach Quesvenne's Vorschlag ist das durch Wasserstoffgas aus dem künstlich dargestellten rothen Eisenoxyde reducirte fein zertheilte Eisen (siehe unten: reines Eisen), an der Stelle der *Limatura ferri*, in Frankreich in Anwendung gekommen. Das Gelingen des Processes der Darstellung des Präparats hängt vorzugsweise von der Temperatur bei der Reduction ab. Erhitzt man das Oxyd zu wenig, so ist die Reduction unvollständig, erhitzt man es zu sehr, so tritt das Metall nicht in erforderlicher Ver-

theilung, sondern in geschmeidigen Blättchen auf. Soubeiran und Dublanc haben einen Apparat zur Darstellung gröfserer Mengen des Präparats angegeben und die bei der Darstellung zu befolgenden Vorsichtsmafsregeln beschrieben (Pharmaceut. Central-Blatt. 1845. Seite 776).

Stahl. Durch einen gewissen Gehalt an Kohlenstoff erhält das schmiedbare Eisen die Eigenschaft, sehr hart und spröde zu werden, wenn man es glühend rasch abkühlt, z. B. in kalte Flüssigkeiten taucht, es ablöscht. Es wird dann Stahl genannt. Die Menge des Kohlenstoffs, durch welche das Eisen in Stahl verwandelt wird, beträgt ohngefähr zwischen 0,5 bis 1,9 Proc. Man erkennt hieraus, dass der Stahl hinsichtlich seines Kohlenstoffgehalts zwischen das Roheisen (Gusseisen) und das Schmiedeeisen zu stehen kommt, dass er nämlich weniger Kohlenstoff als das erstere, mehr Kohlenstoff als das letztere enthält. Es zeigen sich daher zwei Wege zur Darstellung des Stahles. Man kann entweder dem Roheisen einen Theil des Kohlenstoffs entziehen, oder man kann dem Schmiedeeisen noch Kohlenstoff zuführen. Der auf ersterem Wege erhaltene Stahl wird Rohstahl oder Schmelzstahl, der auf letzterem Wege erhaltene wird Cementstahl oder Brennstahl genannt. Um diese Stahlarten, welche bei ihrer Bereitung in ihren Theilen nicht vollkommen gleichartig sind, gleichartig zu machen, werden einzelne Stücke derselben zusammengeschweifst, was man das Raffiniren oder Gerben des Stahles nennt, oder werden sie noch zweckmäfsiger, für sich oder unter Zusatz einer gewissen Menge Kohle, geschmolzen. Daher die Namen raffinirter Stahl oder Gerbstahl und Gussstahl. Es ist angegeben worden, dass der Kohlenstoffgehalt des Stahles um ohngefähr 1 Proc. differiren kann, es brauchte wohl kaum bemerkt zu werden, dass der Stahl um so härter sich zeigt, je reicher er an Kohlenstoff ist (siehe unten).

Rohstahl. Der Rohstahl wird, wie erwähnt, durch theilweise Entkohlung des Gusseisens dargestellt. Nur das reinste Gusseisen, wie es bei leichtflüssigen Beschickungen aus sehr gutartigen Erzen erhalten wird, so namentlich das aus Spatheisenstein erblasene weifse Roheisen, welches neben Eisen und Kohle fast nur Mangan und etwas Silicium enthält (siehe Analyse 2. S. 489), eignet sich zur Rohstahlfabrikation. Es leuchtet ein, dass der Process der Rohstahlfabrikation ein Frischprocess ist, bei welchem, durch eigenthümliche Manipulationen, eine zu starke Entkohlung

des Roheisens, das heifst eine Umwandlung in Schmiedeeisen, vermieden werden muss.

Cementstahl. Der Cementstahl wird aus dem besten Schmiedeeisen bereitet, indem man dasselbe mit Kohle oder kohlehaltigen Substanzen längere Zeit glüht. Flache, ohngefähr $^3/_8$ Zoll dicke, und $1^1/_4$ bis Zoll breite Eisenstäbe, werden in die, aus feuerfestem Thon oder feuerfesten Ziegeln gebildeten Cementirkästen, auf die hohe Kante in das Cementirpulver, welches aus Kohlenpulver (Russ) mit $^1/_{10}$ Asche und etwas Kochsalz besteht, gebettet, und in denselben anhaltend geglüht. Die Temperatur wird sehr allmählig gesteigert und wenn sie die beabsichtigte Höhe (Weifsglühhitze) erreicht hat, nach der Gröfse der Kästen 4 bis 12 Tage unterhalten. Die in den Cementirkästen erkalteten Stäbe sind nach dem Herausnehmen so brüchig, als wenn dieselben gehärtet wären, was ein Kennzeichen der Umwandlung des Eisens in Stahl abgiebt, und sie erscheinen überall mit Blasen bedeckt, weshalb der Cementstahl auch Blasenstahl genannt wird. Diese Blasen werden von Kohlenoxydgas erzeugt, das sich durch Einwirkung der Kohle auf eingemengtes Oxyd oder eingemengte Schlacke bildet.

Bei dem Glühen der Eisenstäbe zwischen Kohle nehmen zuerst die an der Oberfläche liegenden Eisentheilchen Kohlenstoff auf. Diesen gekohlten Eisentheilchen wird nun durch die darunter liegenden Eisentheilchen ein Theil des Kohlenstoffs entzogen, worauf an der Oberfläche wieder Aufnahme von Kohlenstoff aus dem Cementirpulver erfolgt, und indem so die der Oberfläche näher liegenden Theilchen den mehr nach innen zu liegenden Theilchen immer einen Theil ihres Kohlenstoffs abgeben, erfolgt endlich eine Kohlung des Eisens bis in die Mitte der Eisenstäbe. Dies Eindringen des Kohlenstoffs in das weifsglühende Eisen in starrem Zustande, durch Mittheilung von Theilchen zu Theilchen, durch Cementation, wie man es nennt, ist eine höchst interessante Erscheinung, welche mehr als alles andere einer chemischen Verbindung des Eisens mit Kohlenstoff das Wort redet und welche lehrt, dass der Ausspruch der älteren Chemiker, die Körper wirken nur im flüssigen Zustande auf einander *(Corpora non agunt nisi fluida)*, keineswegs allgemeine Geltung hat. Leplay und Laurent haben zwar die Umwandlung des Eisens in Stahl, in den Cementirkästen, durch die Annahme zu erklären versucht, es entstehe aus dem Sauerstoff der eingeschlossenen Luft und der glühenden Kohle: Kohlenoxydgas,

dieses dringe in das Eisen, gäbe soviel seines Kohlenstoffs ab, dass Kohlensäure zurückbleibt, welche wiederum durch die glühende Kohle in Kohlenoxydgas verwandelt werde u. s. f. Aber diese Erklärung erscheint, abgesehen davon, dass sie die Möglichkeit des Eindringens eines Gases bis zur Mitte der Eisenstäbe voraussetzt, welche durch das Entstehen von Blasen im Inneren derselben höchst unwahrscheinlich wird (Degen), nicht haltbar, wenn man alle Umstände berücksichtigt, unter denen sich überhaupt das Eisen durch Cementation in Stahl verwandelt. Taucht man nämlich einen Eisendraht in geschmolzenes Gusseisen und hält man dies nach dem Erstarren nach längerer Zeit glühend, so wird derselbe, nach Degen, in Stahl verwandelt, und taucht man einen Stab aus Schmiedeeisen in schmelzendes Gusseisen, so verstählt sich derselbe an der Oberfläche. Es zeigt sich also eine höchst bemerkenswerthe Tendenz zur Herstellung eines Gleichgewichts des Kohlenstoffgehalts; das kohlenstoffreichere Eisen giebt an das mit ihm in Berührung stehende kohlenstoffarme Eisen so lange Kohlenstoff ab, bis das Gleichgewicht hergestellt ist, etwa so — man entschuldige den Vergleich — wie ein wärmerer Körper an einen kälteren Wärme abgiebt, bis zum Gleichgewichte der Temperatur. Bei der Umwandlung des Eisens in Stahl durch Kohlenoxydgas erfolgt daher gewiss nur die Kohlung der an der Oberfläche liegenden Eisentheilchen unmittelbar durch Aufnahme von Kohlenstoff aus den Gasen, die Kohlung der tiefer liegenden Theilchen aber durch Mittheilung von Theilchen zu Theilchen, wie es oben beschrieben. Auf dieselbe Weise findet auch die Umwandlung des Eisens in Stahl bei dem Verfahren von Macintosch Statt, bei welchem die Eisenstäbe in Steinkohlengas weifsglühend erhalten werden. Der sich auf den Stäben anfangs ablagernde Kohlenstoff wird noch von dem Eisen aufgenommen, nachdem der Zutritt des Gases unterbrochen ist.

Die Menge des Kohlenstoffs, welche bei der Cementation von dem Eisen aufgenommen werden kann, ist die, welche überhaupt das Eisen beim Schmelzen mit Kohle aufzunehmen fähig ist. Man muss deshalb den Cementationsprocess zur gehörigen Zeit unterbrechen, weil sonst das Gusseisen entsteht und die Stäbe zusammenschmelzen.

Wie sich aus dem Vorgange bei der Cementation ergiebt, können natürlich die dem Cementirkasten entnommenen Stahlstäbe keine gleichartige Beschaffenheit besitzen, sondern müssen sie aus Lagen bestehen, welche eine verschiedene Menge von Kohlenstoff enthal-

ten, die äufseren nämlich weit mehr als die inneren. Um dieselben gleichförmig zu machen, werden sie zuerst für sich zu dünnen Stäben ausgeschmiedet, dann gehärtet zu sechs bis sieben neben einander gelegt, zusammengeschweifst und ausgeschmiedet, wodurch gleichsam eine Mengung der verschiedenartigen Theilchen zu einem gleichartigen Ganzen erfolgt. Diese Operation, welche, wenn nöthig, wiederholt wird, heifst das Raffiniren oder Gerben des Stahles.

Gussstahl. Wie schon oben gesagt, wird der Gussstahl sowohl durch Schmelzen von Rohstahl als auch durch Schmelzen von Cementstahl dargestellt und man bezweckt durch das Schmelzen vorzüglich die Ertheilung einer noch gröfseren Gleichförmigkeit, als sie durch das Gerben erlangt werden kann. Das Schmelzen wird in höchst feuerbeständigen Tiegeln, welche in einem durch Coaks zu heizenden Schmelzofen stehen, unter einer Decke von Glas ausgeführt und der geschmolzene Stahl in eiserne Formen ausgegossen. Wenn der angewandte Rohstahl oder Cementstahl nicht die für irgend eine Anwendung des Gussstahls hinreichende Menge von Kohlenstoff enthält, so giebt man mit dem Stahle die erforderliche Menge Kohle in den Tiegel. (Ueber die Darstellung des Gussstahls zu Uslar siehe Mittheilungen des hannöverschen Gewerbevereins, 16te Lieferung, und daraus Polyt. Centralblatt 1839).

Der Stahl besitzt eine graulichweifse Farbe, erscheint auf dem Bruche körnig und zwar um so dichter und gleichartiger, je besser derselbe ist. Er lässt sich glühend schneiden und schweifsen, wie das Schmiedeeisen, nur muss er vorsichtiger behandelt werden, um Entkohlung zu verhüten; er kann auch, nach langsamem Abkühlen, wie dies, mit dem Hammer verarbeitet werden, wird aber beim Ausschmieden niemals sehnig wie das Stabeisen. Da er wie Gusseisen schmelzbar ist, vereinigt er also die Eigenschaften dieses Eisens mit denen des Schmiedeeisens. Das specifische Gewicht schwankt zwischen 7,62 bis 7,81, beträgt also durchschnittlich 7,7. Glühend schnell abgekühlt, abgelöscht, wird er, wie schon oben angegeben, sehr hart und spröde. Die gröfsere oder geringere Schmiedbarkeit, so wie der Grad der Härte nach dem Ablöschen sind abhängig von der Gröfse des Kohlenstoffgehalts. Stahl, welcher 0,5 bis 0,65 Proc. Kohle enthält, ist ein sehr weicher Stahl. Mit dem steigenden Kohlenstoffgehalte nehmen Härte und Festigkeit fortschreitend zu. Bei einem Kohlenstoffgehalte von 1,4 bis 1,5 Proc. scheint die Grenze er-

reicht zu sein, bei welcher der Stahl nach dem Härten die gröfste Härte, aber auch zugleich die gröfste Festigkeit zeigt. Bei noch zunehmendem Kohlenstoffgehalte nimmt die Härte zwar immer zu, aber die Schweifsbarkeit und die Festigkeit werden vermindert. Schon bei einem Kohlenstoffgehalte von 1,75 Proc. besitzt der Stahl nur noch geringe Schweifsbarkeit, bei 1,9 Proc. ist er kaum mehr schmiedbar in der Hitze, und bei einem Kohlenstoffgehalte von 2 Proc. zerfällt er in der Hitze unter dem Hammer. In diesem Zustande würde man den Stahl schon Roheisen nennen können, allein er lässt sich in der Kälte noch ausdehnen und er besitzt noch nicht die Eigenschaft, einen Theil seines Kohlengehalts durch äufserst verzögertes Erstarren, nach erfolgter Schmelzung, als Graphit auszuscheiden. Dies Verhalten tritt erst ein, wenn der Kohlenstoffgehalt bis 2,25 oder 2,3 gestiegen ist (Karsten Journ. f. pract. Chem. 40. 230.

Bromeis erhielt bei den Untersuchungen verschiedener Stahlsorten die folgenden Resultate:

	weicher Cementstahl aus Elberfeld.	rheinländischer Gussstahl.	bester Gussstahl von Sheffield.
Gebundener Kohlenstoff	0,416	1,157	0,950
Eingemengter Kohlenstoff	0,080	0,110	0,220

Bemerkenswerth ist, dass der Stahl im gehärteten Zustande ein gröfseres Volum einnimmt als im ungehärteten Zustande, also ein geringeres specif. Gew. besitzt. Gewöhnlicher geschmiedeter Stahl von 7,794 specif. Gew. zeigte nach dem Härten ein specif. Gew. von 7,676. Es ergiebt sich hieraus, dass die durch das Erhitzen des Stahles bewirkte Ausdehnung oder Volumvergröfserung nach dem plötzlichen Erkalten wenigstens zum Theil bleibt, dass sich also bei dem plötzlichen Erkalten die Theilchen einander nicht so wieder nähern, wie es bei dem langsamen Erkalten geschieht. Wie in dem rasch gekühlten Glase befinden sich daher auch in dem gehärteten Stahle die Theilchen in einer gezwungenen Lage, in einer Spannung gegen einander und hiervon wird wenigstens mit die Sprödigkeit des gehärteten Stahles abzuleiten sein.

Durch Ablöschen gehärtete Gegenstände von Stahl, so namentlich Werkzeuge von Stahl, würden stets sehr spröde, sehr zerbrechlich sein, wenn es kein Mittel gäbe, dem Stahle die Sprödigkeit wieder zu nehmen. Wird der gehärtete Stahl wieder erhitzt, so verliert sich die Sprödigkeit und auch die Härte desselben mit der Steigerung der Temperatur und er wird endlich wieder zu weichem hämmerbaren Stahle. Die Operation der Ver-

minderung der Sprödigkeit des Stahles, durch Erhitzen desselben, wird das Anlassen, das Adouciren oder Tempern des Stahles genannt. Bei dem Erhitzen bildet sich auf der Oberfläche des Stahles eine durchsichtige Schicht von Oxyd (er läuft an); diese wird um so dicker, je höher man die Temperatur steigert, und sie zeigt, je nach ihrer Dicke, eine verschiedene Farbe, so dass man aus der Farbe des erhitzten Stahles auf den Grad der Erhitzung und also auch auf den Grad der Temperung schliefsen kann. Indem man das Anlassen des gehärteten Stahles in Metallbädern von bestimmter Temperatur vornahm, hat man die Temperatur ermittelt, bei welcher der Stahl die eine oder andere Farbe zeigt.

Lanzetten und ähnliche feine schneidende Instrumente werden bis zur blassgelben Farbe angelassen (221° C.), feine Rasirmesser und die meisten chirurgischen Instrumente bis zu blasser Strohfarbe (232° C.). Gewöhnliche Rasirmesser, Federmesser bis zur goldgelben Färbung (243° C.); Scheeren, Meifsel für Eisen bis zur braunen Färbung (254° C.); Aexte, stärkere Meifsel, Hobeleisen, Taschenmesser bis sich purpurfarbene Flecke zeigen, (266° C.); Tischmesser, gröfsere Scheeren bis zur Purpurfarbe (278° C.); Klingen, Uhrfedern, Federn im Allgemeinen bis zur hellblauen Färbung (288° C.); feine Sägenblätter, Bohrer, überhaupt Instrumente, welche bedeutende Zähigkeit haben müssen, bis zur hellblauen Färbung (283° C.) und Handsägen, welche durch Feilen geschärft werden, bis zur dunkelblauen Färbung (316° C.).

Gegen die Auflösungsmittel verhält sich der nicht gehärtete Stahl wie kohlenstoffreiches Schmiedeeisen und graues Roheisen (abgesehen von dem beträchtlichen Gehalt an Graphit in dem letzteren), und man kann wirklich das graue Roheisen als ein Gemenge von stahlartigem Eisen mit Graphit betrachten. Verdünnte Salzsäure löst ihn unter Entwickelung des riechenden Kohlenwasserstoffs und unter Ausscheidung der magnetischen graphitähnlichen Substanz (Karsten's Polycarburet), welche sich bei längerer Einwirkung der Säure in die schwarzbraune moderartige Substanz umwandelt. Salpetersäure scheidet anfangs ebenfalls die schwarze Substanz aus, diese verwandelt sich aber sehr bald in die rothbraune leicht entzündliche Substanz, welche, wenn die Säure concentrirt oder erwärmt ist, zum gröfseren oder geringeren Theil gelöst wird.

Der gehärtete Stahl kann als das Analogon von weifsem Roh-

eisen betrachtet werden. Concentrirte erwärmte Salzsäure löst ihn vollständig (unter Entwickelung von Kohlenwasserstoff), verdünnte löst ihn mit Zurücklassung von schwarzbrauner moderartiger Substanz. Salpetersäure scheidet dieselbe Substanz ab, die aber sehr bald in die rothbraune umgeändert wird, von welcher sich, je nach der Concentration und Temperatur der Säure, mehr oder weniger auflöst (Seite 483 u. f.).

Bringt man einen Tropfen verdünnte Salpetersäure auf Stahl, so entsteht ein schwarzer Fleck, von ausgeschiedenem Kohlenstoff oder Carburet; diese Erscheinung benutzt man zur Erkennung des Stahls und Unterscheidung desselben vom Schmiedeeisen.

Wegen des abweichenden chemischen Verhaltens glaubte Karsten in dem gehärteten Stahle den Kohlenstoff mit der ganzen Masse des Eisens verbunden, zu einem, dem harten weifsen Gusseisen ähnlichen, Subcarburete, während, nach ihm, der nicht gehärtete Stahl als ein Gemenge von Eisen oder sehr kohlearmem Eisen mit einem weichen Polycarburete angesehen werden konnte. Beim Glühen des nicht gehärteten Stahls erfolgte dann eine gleichförmige Vertheilung des Kohlenstoffs, eine Auflösung desselben, diese erhielt sich bei raschem Abkühlen, während bei langsamem Abkühlen eine Ausscheidung von Polycarburet stattfinden sollte. Auch bei dem Adouciren des Stahls müsste dann eine solche, wenn auch partielle, Ausscheidung angenommen werden! Wie Seite 488 angegeben, glaubt Karsten jetzt selbst nicht mehr an die Existenz von Polycarburet im Eisen.

Theils um Stahl zu ersparen, theils um manchen Gegenständen eine bedeutende Festigkeit, Zähigkeit, zu geben, schweifst man Stahl und Eisen auf einander, so ist z. B. an Aexten und Messern nur die Schneide Stahl, das Uebrige Eisen. Flintenläufe werden, um denselben Zähigkeit und Härte zu geben, aus Stäben von Eisen und Stahl oder aus Stäben von härterm und weicherm Stahl geschmiedet. Aetzt man die Oberfläche derselben mit einer Säure, so zeigen sich die abwechselnden Lagen der angewandteu Materialien durch eine hellere und dunklere, von dem verschiedenen Kohlenstoffgehalte abhängige Färbung; es entsteht der sogenannte Damast (Band).

Oberflächlich kann das Eisen dadurch in Stahl verwandelt werden, dass man es im glühenden Zustande mit dem Pulver von ausgetrocknetem Blutlaugensalze bestreut. Nach dem Ablöschen zeigt sich dann die Oberfläche hart. Die Schneide eines eisernen

Instrumentes lässt sich auf diese Weise leicht und schnell in Stahl verwandeln und dann härten.

Durch Zusammenschmelzen des Gussstahls mit mehren edlen Metallen, so namentlich mit Silber ($^1/_5$%), Platin, Rhodium (1 bis 2%) u. s. w. sind von Faraday und Stodart und Anderen, Stahlarten erhalten worden, welche die zur Darstellung von schneidenden Instrumenten erforderlichen Eigenschaften: Härte und Festigkeit, in hohem Grade besafsen und welchen man die Namen Silber-, Rhodium-Stahl u. s. w. gegeben hat. Neuere Untersuchungen, namentlich die von Elsner angestellten, haben ergeben, dass nicht der geringe Zusatz der erwähnten Metalle, sondern dass das Umschmelzen den Stahl verbessere, dass nämlich durch Umschmelzen ohne Zusatz der fraglichen Metalle, der Gussstahl ebenso verbessert werde, als mit Zusatz derselben.

Der in Ostindien durch Zusammenschmelzen von schmiedbarem Eisen mit Kohle oder mit Pflanzensubstanzen, dargestellte Gussstahl, kommt unter dem Namen Wootz in kleinen Broden in den Handel und ist von vorzüglicher Beschaffenheit. Derselbe zeigt beim Aetzen sehr schöne Damastzeichnungen, welche wahrscheinlich von verschiedenen Carbureten herrühren, die bei dem langsamen Erkalten dieses Stahles sich zu bilden und auszusondern Gelegenheit hatten. Dass der Wootz seine ausgezeichneten Eigenschaften einem beträchtlichen Gehalte an Aluminium verdanke, wie Faraday und Stodart nachgewiesen haben wollen, ist nach Karsten sehr unwahrscheinlich.

Chemische Untersuchung von Roheisen, Stabeisen und Stahl. Es ist von der gröfsten Wichtigkeit, die Ursachen der, von den Eigenschaften des reinen Eisens oft sehr abweichenden Eigenschaften des Roheisens, Schmiedeeisens und des Stahles aufs Genaueste kennen zu lernen. Die chemische Analyse giebt das Mittel dazu ab. Die schon jetzt zum Theil von sehr ausgezeichneten Analytikern angestellten Analysen der verschiedenen Eisen- und Stahlarten haben häufig mit ziemlicher Sicherheit dargethan. welche eigenthümliche Eigenschaften das Eisen und der Stahl durch das Vorhandensein des einen oder andern fremden Körpers annehmen. So wird man aus den vorhergehenden Abschnitten: Roheisen, Schmiedeeisen und Stahl, kennen gelernt haben, welchen wichtigen Einfluss das Vorkommen von Kohle, Phosphor, Schwefel u. s. w. auf die Beschaffenheit des

Eisens ausübt und welche oft äufserst unbedeutende Mengen dieser und anderer Körper im Stande sind, das Eisen für irgend eine Anwendung unbrauchbar zu machen. Theils um die aus den Resultaten vorhandener Analysen gezogenen Schlüsse zu bestätigen oder zu widerlegen, theils um neue Aufklärungen zu erlangen oder endlich um die Brauchbarkeit eines Eisens vor seiner Anwendung bestimmen zu können, müssen noch häufig Analysen von Eisen und Stahl angestellt werden.

Bei den Analysen von Eisen und Stahl bieten sich Schwierigkeiten dar, wie bei wenigen anderen Analysen. Diese Schwierigkeiten sind darin begründet, dass einige Eisen- und Stahlarten nur äufserst langsam der Einwirkung von Auflösungsmitteln nachgeben, dass ferner einige Körper darin nur in sehr geringer Menge vorkommen und dass es endlich nicht hinreicht, die Gesammtmenge des vorhandenen Kohlenstoffs zu ermitteln, sondern dass es erforderlich ist, zu bestimmen, ob und wie viel davon in Verbindung mit Eisen und wie viel frei, als Graphit vorkommt. Auch macht die oft grofse Härte und Festigkeit des Eisens und des Stahls die mechanische Zerkleinerung der Proben schon äufserst mühsam. Schmiedeeisen, weicher Stahl und weiches Gusseisen können für die Analyse durch gute harte Feilen gefeilt oder in Gestalt von Dreh- oder Bohrspähnen benutzt werden; hartes sprödes Gusseisen lässt sich im eisernen Mörser zerstofsen.

Obgleich der Schwefel bei dem Behandeln das Eisens mit Salpetersäure und Königswasser vollständig zu Schwefelsäure oxydirt wird, so ist doch die Bestimmung der Schwefelsäure durch Ausfällung aus der Eisenauflösung mit einem Barytsalze, nicht wohl ausführbar, weil die äufsert unbedeutende Menge des schwefelsauren Baryts sich nur schwierig absetzt und weil der schwefelsaure Baryt in so feiner Vertheilung sich befindet, dass er durch die Poren des Filters geht. Man verflüchtigt daher den Schwefel des Eisens als Schwefelwasserstoffgas und lässt dies von einer passenden Metallsalzlösung absorbiren.

Berzelius empfiehlt zur Bestimmung des Schwefels mindestens 10 Grm. von dem Eisen anzuwenden, und das bei der höchst langsam bewerkstelligten Auflösung in Salzsäure entweichende Gas durch verdünnte Ammoniakflüssigkeit zu leiten, welche salpetersaures Silberoxyd enthält, und welche in einem Liebig'schen Kaliapparate befindlich sein kann. Da dem entweichenden Wasserstoffgase nicht allein Schwefelwasserstoffgas, sondern auch

Phosphor- Arsen-*) und Kohlenwasserstoffgas beigemischt sein kann, so können von der ammoniakalischen Silberlösung Schwefel, Phosphor, Arsen, Kohle aufgenommen werden. Der erhaltene Niederschlag wird durch Salpetersäure oder am besten auf trocknem Wege mittelst Salpeter oxydirt, und aus der geglühten Masse die Schwefelsäure, auch wenn man will die Arsen- und Phosphorsäure bestimmt. Die zur Auflösung des Eisens zu verwendende Salzsäure muss völlig frei sein von schwefliger Säure und Chlor, weil die erste Veranlassung giebt zum Entstehen von Schwefelwasserstoff, die letzte zur Bildung von Schwefelsäure. — Karsten lässt das Schwefelwasserstoffgas in eine Lösung von Bleizucker treten, der etwas Essigsäure zugesetzt ist. 100 Schwefelblei zeigen 13,45 Schwefel an.

Die Bestimmung des Kiesels und Phosphors kann zweckmäfsig aus einer und derselben Quantität des Eisens bewerkstelligt werden. Man behandelt das Eisen mit Königswasser, worin es sich mit Ausnahme eines Theils der Kieselsäure und des Graphits lösen wird, dampft die Flüssigkeit, ohne sie filtrirt zu haben, zuletzt in sehr gelinder Wärme ein, bis der Rückstand vollkommen trocken geworden ist, übergiefst denselben dann mit Wasser und Salzsäure, worin sich Alles bis auf den Graphit und bis auf die Kieselsäure löst, sammelt diese auf einem Filter, süfst sie gut aus, trocknet und glüht bis zur Zerstörung des Filters und des Graphits, wonach die Kieselsäure, gemengt mit der Filterasche, zurückbleibt. Sollte der Graphit nicht vollständig verbrannt werden können, so schmilzt man den Inhalt des Tiegels mit kohlensaurem Natron und behandelt dann die Masse zur Abscheidung der Kieselsäure wie gewöhnlich. 100 Kieselsäure zeigen 48,05 Silicium an. Das Schmelzen mit kohlensaurem Natron ist auch erforderlich, wenn Phosphoreisen, Arseneisen, Kieselmangan u. s. w. ungelöst geblieben sein sollten.

Zur Bestimmung des Phosphors fällt man nun die von der Kieselsäure und dem Graphit abfiltrirte Eisenlösung durch kohlensaures Natron in der Wärme unter Vermeidung eines Ueberschusses des Fällungsmittels, sammelt den entstandenen Niederschlag, in welchem sich alle Phosphorsäure befindet, auf einem Filter, süfst ihn aufs Vollständigste aus, und trocknet ihn dann. Hierauf mengt man diesen Niederschlag mit dem vierfachen Ge-

*) Das Arsen bleibt indess zum gröfsten Theil als Arseneisen ungelöst (Wöhler).

wichte trocknen kohlensauren Natrons, und glüht ihn anhaltend in einem Platintiegel. Die geglühte Masse wird dann mit heifsem Wasser übergossen, die Lösung von dem Rückstande abfiltrirt, das Filtrat in der Wärme mit Salzsäure schwach sauer gemacht und nach dem Erkalten mit einer Auflösung von Chlorammonium-Magnesium (Seite 282) versetzt, wodurch die Phosphorsäure als phosphorsaure Ammoniak-Magnesia nach einiger Zeit vollständig gefällt wird. Der Niederschlag muss auf dem Filter mit ammoniakhaltigem Wasser ausgesüfst, dann getrocknet und geglüht werden, wonach er phosphorsaure Magnesia hinterlässt, von welcher 100 Thle. 27,8 Thle. Phosphor anzeigen.

H. Rose empfiehlt zur Bestimmung des Kiesels und Phosphors, das Eisen mtt Salpetersäure zu behandeln, die Lösung einzudampfen, den Rückstand möglichst stark in der Abdampfschale zu erhitzen, ihn dann mit dem vierfachen Gewichte kohlensauren Kalis zu mengen und zu glühen, die geglühte Masse mit Wasser auszulaugen, die Flüssigkeit mit Salpetersäure anzusäuren, und zur Scheidung der Kieselsäure zur Trockne einzudampfen, den Rückstand mit Wasser zu behandeln, welches die Kieselsäure ungelöst lässt, und nun aus der Flüssigkeit durch essigsaures Bleioxyd die Phosphorsäure zu fällen.

Da die Beschaffenheit des Eisens nicht allein von der Menge des darin enthaltenen Kohlenstoffs abhängt, sondern besonders auch durch die Art und Weise bedingt ist, in welcher der Kohlenstoff in dem Eisen vorkommt — ob derselbe nämlich frei als Graphit vorkommt oder an das Eisen gebunden ist — so muss bei der Analyse des Eisens in der Regel ganz besonders auf diese Verschiedenheit des Vorkommens Rücksicht genommen werden.

Die Gesammtmenge des in dem Eisen enthaltenden Kohlenstoffs, ohne Rücksicht auf die Art seines Vorkommens, kann auf folgendem, von Regnault beschriebenem Wege mit grofser Sicherheit ermittelt werden. Man nimmt, wenn Gusseisen zu untersuchen ist, 5 Grm. desselben im gefeilten oder fein pulverisirten Zustande und mischt es mit 60 bis 80 Grm. geschmolzenen chromsauren Bleioxyds, wie es von Liebig zur Elementaranalyse organischer Körper empfohlen ist. Ohngefähr $1/3$ oder $1/4$ dieser Mischung stellt man bei Seite, den Rest mengt man mit 5 Grm. chlorsauren Kalis, welche nahe die zur Umwandlung des Eisens in Oxyd erforderliche Menge Sauerstoff enthalten. Dies letztere Gemenge giebt man nun in eine Glasröhre, welche denjenigen

ähnlich ist, wie man sie bei Analysen organischer Körper benutzt, welche aber kürzer sein kann, und oben darauf schüttet man das bei Seite gestellte Gemisch aus Eisen und chlorsaurem Kali. Alsdann wird die gefüllte Röhre in den bekannten Verbrennungsofen gelegt und mit einem Chlorcalciumrohr und dem Liebig'schen Kaliapparate in Verbindung gesetzt. Man erhitzt nun zuerst den vordern Theil der Röhre, welcher das Gemisch ohne chlorsaures Kali enthält, und wenn dieser Theil glüht, dehnt man die Erhitzung auch, allmählig nach hinten zu rückend, auf den hintern Theil der Röhre aus, in welcher sich das Gemenge mit chlorsaurem Kali befindet. Es ist zweckmäfsig, das Verbrennungsrohr mit Kupfer blech zu umwickeln, weil zuletzt zur vollständigen Verbrennung des Kohlenstoffs starkes Feuer gegeben werden muss. Nach beendetem Processe wird der Kaliapparat gewogen; die Gewichtszunahme giebt die Menge der gebildeten Kohlensäure an, aus welcher man die Menge des Kohlenstoffs berechnet. 100 Kohlensäure entsprechen 27,65 Kohlenstoff. Regnault erhielt von 5 Grm. Roheisen bei drei auf angegebene Weise angestellten Analysen: 0,582 — 0,585 — 0,588 Grm. Kohlensäure, das ist: 3,22 — 3,23 — 3,25 Kohlenstoff, was die Sicherheit der Methode beurkundet, welche aufserdem von Bromeis und Karsten bestätigt ist. Bromeis mengt das zu untersuchende Eisen mit dem 12 bis 16fachen Gewichte chromsauren Bleioxyds und dem doppelten Gewichte des vorher geschmolzenen und dann fein gepulverten chromsauren Kalis (z. B. 3 Grm. Eisen, 40 bis 50 Grm. chromsaures Bleioxyd und 6 Grm chlorsaures Kali). In dem hintern Theile der fufslangen Röhre bringt er ein Gemenge aus chromsaurem Bleioxyd und chlorsaurem Kali, hierauf die erwähnte Mischung und davor eine Lage chromsaures Bleioxyd.

Die Bestimmung des dem Roheisen, namentlich dem grauen, als Graphit beigemengten Kohlenstoffs bieten keine bedeutende Schwierigkeiten dar, da der Graphit beim Behandeln des Eisens mit Salpetersäure oder Salpetersalzsäure ungelöst zurückbleibt. Man übergiefst eine gewogene Menge des fein zertheilten Eisens mit Salpetersäure oder Salpetersalzsäure und digerirt bis zur vollständigen Auflösung des Eisens. Der ungelöst gebliebene Rückstand wird gesammelt, anfangs mit verdünnter Säure, alsdann mit Wasser ausgesüfst, getrocknet und hierauf mit Kalilauge ausgekocht. Diese löst die bei dem Graphit befindliche Kieselsäure und die aus dem gebundenen Kohlenstoff durch Einwirkung der Säure entstandene rothbraune Substanz auf. Nach dem Verdün-

nen der alkalischen Flüssigkeit filtrirt man durch ein gewogenes Filter, süfst den Graphit erst mit Wasser, dann mit Salzsäure, zuletzt wieder mit Wasser aus, trocknet ihn mit dem Filter in einem Platintiegel möglichst stark und bestimmt dann sein Gewicht. — Bromeis giebt an, dass durch Behandeln des Eisens in der Wärme mit Salzsäure und bei anhaltender (mehrtägiger) Digestion des Rückstandes mit Salzsäure, aller gebundener Kohlenstoff weggehe oder aufgelöst werde, dass dann nur der Graphit, gemengt mit Kieselsäure und anderen in der Säure unlöslichen Verbindungen, zurückbleibe, dessen Gewicht der Glühverlust ergebe, welchen dieser Rückstand beim Glühen im Platintiegel erleide (Annalen der Chemie und Pharmacie, Bd. 43, Seite 244).

Wenn man nach der Methode von Regnault den Gesammtgehalt an Kohlenstoff in einem Eisen bestimmt hat, und wenn man dann in demselben Eisen auf eben beschriebene Weise den Gehalt an Graphit ermittelt, so erfährt man natürlich den Gehalt an gebundenem Kohlenstoff durch Abziehen des Gewichts des Graphits von dem Gesammtgehalte an Kohlenstoff. Bromeis fand den Gesammtbetrag des Kohlenstoffs in einem grauen Gusseisen = 3,27 Proc. Das Eisen hinterliefs bei der Behandlung mit Salzsäure 7,7 Proc. Rückstand, davon waren 2,34 Proc. Graphit, wonach für gebundenen Kohlenstoff 0,93 Proc. blieben (Seite 490).

Berzelius empfiehlt das Kupferchlorid zur Ermittelung des Kohlenstoffgehaltes des Eisens. Man digerirt, nach ihm, das möglichst fein zertheilte Eisen mit einer Auflösung von Kupferchlorid; diese löst das Eisen zu Chlorür, indem Kupfer gefällt wird, ohne dass sich Wasserstoffgas entwickelt. Bei einer Temperatur von ohngefähr 50° C. ist nach 24 Stunden die Auflösung erfolgt. Die Flüssigkeit wird abgegossen, das Ungelöste mit einer concentrirten und mit Salzsäure vermischten Lösung von Kupferchlorid digerirt, bis das Kupfer in der Säure als Chlorür aufgelöst ist. Der Rückstand wird in einer Glasröhre gesammelt, welche zu einer Spitze ausgezogen ist, in die man etwas mit Salzsäure ausgewaschenen und geglühten Asbest (oder Platinschwamm) fest gedrückt hat. Wurde die Röhre mit dem Asbest vorher gewogen, so erfährt man nach dem Filtriren, Aussüfsen und Trocknen, durch Wägung, das Gewicht des Rückstandes, und es gelingt leicht, von demselben eine zur weitern Untersuchung hinreichende Menge frei von Abest zu erhalten. Der Rückstand ist ein Gemenge von Graphit und von moderartiger Substanz. Um daraus den Kohlenstoff zu bestimmen, muss man dieselbe, wie eine organische Substanz,

auf bekannte Weise verbrennen und die erhaltene Kohlensäure wägen. Berzelius räth an, die Verbrennung in Sauerstoffgas auszuführen, um das, was etwa unverbrennt zurückbleibt (Kieselsäure, Kieselmetalle, Phosphorseisen, Arseneisen) näher untersuchen zu können (siehe auch Seite 488).

Reines Eisen. Obgleich für die meisten Anwendungen Schmiedeeisen und besonders Nägel und feiner Eisendraht eine hinreichende Reinheit besitzen, so sind dieselben, nach dem früher Mitgetheilten, doch nicht als völlig reines Eisen zu betrachten. Ein fast vollkommen reines Eisen wird erhalten, wenn man 4 Thle. Eisendraht mit 1 Thl. Eisenoxyd in einem hessischen Tiegel bringt das Gemenge mit einer Lage metallfreien Glaspulvers bedeckt, den Tiegel verkittet und ihn im Sefström'schen Gebläseofen (Seite 442) der stärksten Weifsglühhitze aussetzt. Der Sauerstoff des zugesetzten Oxyds verbrennt hierbei den Kohlenstoff des Eisens, und das überschüssige Oxyd löst sich im schmelzenden Glase auf. Man kann so Reguli von $\frac{1}{2}$ Pfund und darüber darstellen. Das so erhaltene Eisen besitzt eine fast silberweifse Farbe, einen schuppigen muschligen, zuweilen krystallinischen Bruch, und ist fähig, eine ausgezeichnete Politur anzunehmen. Es ist weicher als gewöhnliches Stabeisen, hat aber einen hohen Grad von Zähigkeit. Broling fand das specifische Gewicht 7,8439; durch Auswalzen und Ausziehen zu Draht wurde das specifische Gewicht auf 7,6 und 7,75 herabgebracht, was, nach Berzelius, entweder von einer Repulsion zwischen der Oberfläche des Eisens und des Wassers herrührt, da das specifische Gewicht in dem Grade abnahm, als die Oberfläche vergröfsert wurde, oder von einer Veränderung der Molecular-Structur desselben.

Vollkommen reines Eisen lässt sich durch Reduction von reinem Eisenoxyd unter Wasserstoffgas darstellen. Die Reduction erfolgt, nach Magnus, schon unterhalb der Siedhitze des Quecksilbers. Das bei niederer Temperatur reducirte Eisen erscheint als schwarzes Pulver und ist, wegen seiner Porösität, so pyrophorisch, dass es sich bei Zutritt der Luft entzündet und verbrennt. (Siehe hiegegen Wackenroder bei Eisenoxydul.) In höherer Temperatur reducirt, hat es die Eigenschaft, pyrophorisch zu sein, nicht und stellt es dann eine grauweifse schwammige Masse oder glänzende Blättchen dar (Seite 509). Berzelius redet auch hier von verschiedenen allotropischen Modificationen.

Da das krystallsirbare Eisenchlorür viel leichter völlig rein

zu erhalten ist als Eisenoxyd, so macht Peligot darauf aufmerksam, dass man das metallische Eisen sehr schön, in glänzenden Octaëdern krystallisirt, durch Reduction des Eisenchlorürs mittelst Wasserstoffgas erhalte.

Zur Vervollständigung des bei dem Roheisen, Stabeisen und und dem Stahle über die Eigenschaften des Eisens Gesagten mag noch das Folgende dienen. Das Eisen besitzt eine fast silberweifse Farbe und ist fähig eine hohe Politur anzunehmen. Es ist sehr zähe und bemerkenswerth hämmerbar, besonders in höherer Temperatur. Setzt man es lange Zeit der Rothglühhitze aus, so bilden seine Theilchen oft cubische oder octaëdrische Krystalle, und es wird spröde. Diese Umänderung scheint das zähe fasrige Schmiedeeisen auch bei gewöhnlicher Temperatur zu erleiden, wenn es anhaltend erschüttert wird, so z. B. in den Axen der Eisenbahnwagen und Locomotiven, was leider eine Ursache von Unglücksfällen ist, gegen welche man sich nicht schützen kann. Vor dem Schmelzen erweicht das Schmiedeeisen und Stücken desselben lassen sich in diesem Zustande durch Hämmern zusammenkneten, lassen sich, wie man sagt, schweifsen. Der Schmelzpunkt des Gusseisens liegt bei 1900° C., der des Schmiedeeisens weit höher. Beim Erstarren dehnt sich das Eisen in Folge der Krystallisation aus und nimmt deshalb die Eindrücke der Formen genau an.

Es wird vom Magnet bei allen Temperaturen unter der Rothglühhitze angezogen, und wird dann durch Induction selbst magnetisch, verliert aber, wenn es rein ist, seine Polarität augenblicklich, nachdem man es vom Magnet abgenommen hat. Enthält es aber Kohlenstoff, wie als Stahl und Gusseisen, so wird es vom Magnete weniger stark aber andauernder afficirt, indem es dann selbst zu einem permanenten Magnete wird. Das Eisenoxydul, das Eisenoxyduloxyd, welches den Magnetstein (Magneteisenstein) bildet, das Eisensulphuret und der Magnetkies sind die einzigen Eisenverbindungen, welche die Eigenschaft, vom Magnet angezogen zu werden, mit dem Eisen theilen. Ein Stahlmagnet verliert seine Polarität beim Siedepunkte des Mandelöls, der Magneteisenstein aber unter dem sichtbaren Rothglühen (Faraday).

Das aus den Eisenoxyden durch Wasserstoffgas bei niederer Temperatur reducirte Eisen entzündet sich, an die Luft gebracht, schon bei gewöhnlicher Temperatur und verbrennt zu Eisenoxyd (siehe oben). Eisen in Masse aber scheint in trockner Luft keine Veränderung zu erleiden und scheint auch unfähig zu sein, das Wasser bei gewöhnlicher Temperatur zu zersetzen. Selbst durch

gemeinschaftliche Einwirkung von Wasser und Sauerstoff (atmosphärische Luft) wird es nicht angegriffen (? nach Payen ist dies doch der Fall), aber die Gegenwart von Kohlensäure im Wasser veranlasst die rasche Oxydation desselben unter Entwickelung von Wasserstoffgas. Beim Rosten des Eisens unter gewöhnlichen Umständen scheint zuerst kohlensaures Eisenoxydul gebildet zu werden; dies verwandelt sich allmählig in Eisenoxydhydrat, indem die Kohlensäure wieder frei wird. Ist das Eisen völlig mit Wasser bedeckt, so entsteht durch Einwirkung des Metalles auf das so gebildete Oxydhydrat ein schwarzes Oxyduloxyd (Lemery's Eisenmohr, siehe Eisenoxyduloxyd). Der Eisenrost enthält immer Ammoniak, dessen Wasserstoff man von dem zersetzten Wasser herleitete, was indess durch die Versuche von Will, wenn nicht widerlegt, doch mindestens sehr zweifelhaft geworden ist (II. 1. S. 663). Man muss deshalb annehmen, dass das Eisenoxyd das Ammoniakgas aus der Luft absorbire. Auch in den natürlichen Eisenoxyden kommt Ammoniak vor. Nach v. Bonsdorf rostet das Eisen nicht in feuchter Luft, auch wenn diese Kohlensäure enthält, es sei denn, dass sich flüssiges Wasser darauf niederschlage, was besonders der Fall ist, wenn es Risse enthält, worin sich Hammerschlag befindet, auf den es sich absetzt. Die Gegenwart kleiner Mengen von Schwefelwasserstroff, Chlor, Salzsäure und Essigsäure in der Luft veranlasst aber das Rosten sehr bald. Das gewöhnliche Mittel, Gegenstände aus Eisen vor dem Rosten zu schützen, ist das Abreiben derselben mit Fett, Oel, welche einen der Feuchtigkeit und Luft unzugänglichen Ueberzug bilden. Noch besser schützend als Fett oder Oel soll Quecksilbersalbe wirken, welche man im Zeughause zu Braunschweig anwendet.

Das Eisen bleibt glänzend in den Auflösungen der Alkalien und in Kalkwasser, welche es vor Oxydation schützen, wahrscheinlich indem sie es negativ elektrisch machen, wenigstens giebt Payen an, dass die Bindung der Kohlensäure nicht die Ursache der schützenden Wirkung sei*), aber viele Neutralsalze und noch mehr saure Salze haben die entgegengesetzte Wirkung. Die Corrosion des Eisens unter gewöhnlichem Wasser scheint im Allgemeinen unmittelbar durch die Bildung eines basischen Salzes, zu welchem die Salze des Wassers die Säuren liefern, veranlasst zu werden. Unter noch nicht genau gekannten Verhältnissen

*) Ich will hiezu indess bemerken, dass ich vergeblich versucht habe, silberweifses, ausgezeichnet krystallisirtes Spiegeleisen durch Aufbewahren unter kalihaltigem Wasser glänzend zu erhalten.

entstehen in den gusseisernen Wasserleitungsröhren sehr bedeutende Vegetationen von Eisenoxydhydrat, welche die Röhren verstopfen (der Fuchsschwanz). Durch den Contact mit dem positiven Metalle Zink, wird das Eisen, wie durch die Alkalien, vor der Zerstörung durch Oxydation bewahrt, wie bei dem sogenannten galvanisirten Eisen (Thl. I. S. 210), während das schützende Metall (der Protector) schnell aufgelöst wird. Gusseisen verwandelt sich bei langjähriger Einwirkung von Seewasser auf dasselbe in eine graphitartige Masse, indem der gröfste Theil des Eisens aufgelöst wird und der Kohlenstoff zurückbleibt.

In freier Luft verbrennt das Eisen bei hoher Temperatur sehr lebhaft, seine Oberfläche überzieht sich mit geschmolzenem Oxyde, welches durch Hammerschläge von demselben in Blättern abspringt und den Eisenhammerschlag darstellt. An einem Magnete hängende Eisenfeilspähne zeigen die Verbrennungserscheinung ausnehmend schön (Abich), eben so höchst feine Eisendrehspähne, und ein in den Windstrom des Gebläses gehaltener weifsglühender Eisenstab verbrennt wie ein Draht im Sauerstoffgase. Auch der Wasserdampf zersetzt das Eisen bei Rothglühhitze und es entsteht dabei dasselbe Oxyd, welches beim Verbrennen des Eisens an der Luft sich bildet, nämlich das sogenannte schwarze Oxyd, ein Oxydul-Oxyd. Die Ursache, weshalb der Wasserdampf bei der Rothglühhitze das Eisen oxydirt, während doch die Eisenoxyde durch Wasserstoffgas bei derselben Temperatur reducirt werden, ist Thl. I. S. 697 erläutert worden.

In verdünnten Säuren löst sich das Eisen leicht auf, indem es an die Stelle des Wasserstoffs tritt, der gasförmig entweicht. Starke Salpetersäure wirkt heftig auf Eisen, sie giebt Sauerstoff an dasselbe ab und erleidet also Zersetzung. (Siehe übrigens salpetersaures Eisenoxydul.) Ein sehr sonderbares Verhalten zeigt aber das Eisen unter gewissen Umständen gegen etwas verdünnte Salpetersäure, ein Verhalten, welches besonders von Schönbein studirt worden ist und welches in dem Folgenden dargestellt werden soll.

Passiver Zustand des Eisens. — Reines Schmiedeeisen, wie z. B. ein Stück eines reinen Drahtes, wie er zum Stricken benutzt wird (Stricknadel), löst sich unter gewöhnlichen Umständen in Salpetersäure von 1,30 bis 1,35 specif. Gew. unter Gasentwickelung auf, kann aber in einen Zustand versetzt werden, welchen Schönbein den passiven Zustand nennt, in welchem es nicht von dieser Säure gelöst wird, und beliebig lange

in derselben, ohne Veränderung zu erleiden, aufbewahrt werden kann. — 1) Durch oberflächliche Oxydation des einen Endes des Drahtes, indem man dasselbe einige Secunden lang in eine Flamme hält und ihn nach dem Erkalten allmählig, mit dem oxydirten Ende voran, in die Salpetersäure taucht. 2) Durch ein- oder zweimaliges Eintauchen des einen Endes des Drahtes in concentrirte Salpetersäure und Abwaschen mit Wasser. 3) Durch Einstellen eines Platindrahtes in die Säure und Hineinbringen des Eisendrahtes auf die Weise, dass sich derselbe in Berührung mit jenem befindet, welcher alsdann herausgenommen werden kann. 4) Dadurch, dass man einen neuen Eisendraht auf gleiche Weise in Berührung mit einem schon passiven Drahte in die Säure bringt. 5) Dadurch, dass man den Draht zum positiven Pole oder zum Zincoide einer Volta'schen Säule macht und ihn in die Säure bringt, nachdem der negative Pol oder das Chloroid in dieselbe gebracht worden ist. Es entweicht dann Sauerstoffgas von der Oberfläche des Eisendrahts, ohne dass sich dasselbe mit dem Eisen verbindet, gerade so, als wenn der Draht aus Platin bestände.

Wie das Eisen in den passiven Zustand durch Berührung mit passivem Eisen versetzt werden kann, so kann der passive Zustand desselben durch die Berührung mit activem Eisen oder Zink im Moment der Auflösung in der Säure aufgehoben werden. Wenn passives Eisen zum negativen Pole (Chlorpole) in der Salpetersäure gemacht wird, so hört es ebenfalls auf, der Auflösung zu widerstehen.

Die Indifferenz gegen chemische Action, welche das Eisen im passiven Zustande zeigt, beschränkt sich nicht auf Salpetersäure von angegebenem specifischen Gewichte, sondern erstreckt sich auch auf verschiedene Salzlösungen, welche unter gewöhnlichen Umständen auf Eisen wirken. Eine ähnliche Indifferenz gegen Salpetersäure können aufser Eisen auch andere Metalle, namentlich Wismuth (Andrews), jedoch in geringerm Grade zeigen.

Dass der eigenthümliche Zustand des Eisens, in welchem es der Auflösung in Salpetersäure widersteht, galvanischer Natur ist, kann nicht bezweifelt werden, aber sein wahrer Charakter ist noch sehr unvollkommen erkannt. In Betreff dieses Gegenstandes darf man nicht übersehen, dass das Eisen auf zweifach verschiedene Weise in Salpetersäure aufgelöst werden kann und aufgelöst wird; nämlich 1) durch directe Oxydation in Folge der Zersetzung der Salpetersäure, und 2) durch Substitution für den Wasserstoff des Salpetersäurehydrats (salpetersauren Wasserstoff-

oxyds), wie es sich in Schwefelsäure auflöst. Die erste Art und Weise der Auflösung ist, so viel bekannt, nicht mit galvanischer Thätigkeit verbunden, aber bei der zweiten findet diese Statt, und sie sollte daher dadurch befördert werden, dass man das Eisen positiv oder zincopolar machte, was aber in der That die Auflösung verhindert und das Eisen in der Salpetersäure von 1,30 specif. Gew. passiv macht. Wenn aber das Eisen ein überwiegendes Bestreben zeigt, sich in der Säure von dieser Stärke durch directe Oxydation aufzulösen, was sehr wahrscheinlich ist, so entsteht die Frage, ob nicht das auf angegebenem Wege erhöhte Bestreben des Metalles, sich auf die andere Weise, das heifst durch Substitution für den Wasserstoff, aufzulösen, dem erstern Bestreben entgegentritt und deshalb die Auflösung des Metalles hindert? Der passive Zustand des Eisens würde dann dargestellt werden können als das Resultat eines Conflictes zweier Kräfte, welche gleichzeitig auf das Metall wirken *). Schönbein beobachtete eine Wirkung dünner Häutchen oder eines Hauches fremdartiger, der Oberfläche des Metalles adhärirender, Substanzen, welche, wie er mit Grund glaubt, in den Kreis dieser Phänomene gezogen werden kann und welche unabhängig von der angegebenen Beziehung ist. Platindraht, welcher einige Secunden lang in Wasserstoffgas getaucht worden ist, wirkt wie ein positives Metall, oder so, als ob es Zinkdraht wäre, wenn er in verdünnter Schwefelsäure mit reinem Platindraht verbunden wird. Dies Verhalten kann nur dadurch erklärt werden, dass man annimmt, es bilde sich eine Verbindung des Wasserstoffs mit Platin und das an der Oberfläche befindliche polare Molecül des Metalles bestehe dann aus Wasserstoff, als dem äufseren zincopolaren Elemente, und aus Platin, als dem chloropolaren Elemente, gleiche also dem Zinkamalgame, in welchem das Zink das äufsere zincopolare Atom und das Quecksilber das chloropolare Atom des Molecüls bildet (Theil I. Seite 200). Dieser Wasserstoff muss das Schwefelsäurehydrat (Sulphanwasserstoff: $H + SO_4$) zersetzen, den Wasserstoff desselben frei machen und eine Zersetzungskette vom Wasserstoffplatin bis zum reinen Platin bilden. Die Analogie zwischen dieser volta'schen Wirkung des Wasserstoffs und der Oxydation

*) Andrews hat in der That aus Beobachtungen den Schluss gezogen, dass die gewöhnliche Wirkung einer wasserhaltigen Säure auf die Metalle, welche sich in ihr auflösen, durch die galvanische Verbindung mit Metallen, wie Gold, Platin u. s. w., wenn die Säure concentrirt ist, im Allgemeinen vermindert, wenn die Säure verdünnt ist, aber erhöht wird.

des Wasserstoffgases durch Platinschwamm erhöht das Interesse für dieselbe. Auf der andern Seite erlangen Platin, Gold oder Silber, welche man einige Secunden lang in Chlor gehalten hat, die Fähigkeit, negativ zu wirken oder chloropolar zu sein, wenn sie in verdünnter Schwefelsäure mit reinem Platin eine Kette bilden. Hier muss also wieder ein zusammengesetztes polares Molecul vorhanden sein, von welchem das zincopolare Element Platin, und das äufsere chloropolare Element Chlor ist, und dies Chlor muss sich mit dem Wasserstoff verbinden, das Salzradical des Schwefelsäurehydrats (des Sulphans: SO_4) frei machen und auf diese Weise eine Kette von Zersetzungen durch letztere hindurch bilden. Ein dünner Ueberzug von Bleisuperoxyd kann auf der Oberfläche von Eisen und Platin niedergeschlagen werden und derselbe macht, dass diese Metalle in einer mit Salpetersäure geschlossenen Volta'schen Kette stark chloropolar sind, wie das Platin mit einem Hauche von Chlor an seiner Oberfläche, bis der Ueberzug von Superoxyd durch die Säure aufgelöst ist. Hier muss der Ueberschuss an Sauerstoff im Superoxyd ($PbO + O$) das Wasser, oder wahrscheinlicher das vorhandene Salpetersäurehydrat (Nitranwasserstoff: $H + NO_6$) zersetzen und den Sauerstoff des Wassers oder das Salzradical (Nitran: NO_6) des Säurehydrats frei machen, wenn die Kette geschlossen ist. In solchen Ketten geht die Rotalaction von der Affinität des Wasserstoffs, des Chlors oder des Sauerstoffs aus, anstatt, wie es gewöhnlich der Fall ist, vom positiven Metalle.

Verbindungen des Eisens.

Es sind mit Sicherheit drei **Oxydationsstufen** des Eisens bekannt: das **Eisenoxydul**: FeO, das **Eisenoxyd**: Fe_2O_3, welche beide resp. dem Manganoxydul und Manganoxyde entsprechen, und die vor einigen Jahren erkannte **Eisensäure**: FeO_3, deren Zusammensetzung mit der Zusammensetzung der Mangansäure correspondirt. Aufser diesen Oxydationsstufen giebt es noch ein dem Manganoxyduloxyd entsprechendes **Eisenoxyduloxyd**: FeO, Fe_2O_3, und vielleicht ein Suboxyd: Fe_4O; **Marchand** bekam nämlich durch Verbrennen des Eisens im Knallgebläse eine geschmolzene Masse, welche 93,2 Proc. Eisen enthielt, und welche sich in Salzsäure unter Entwickelung von Wasserstoffgas und Bildung von Chlorür auflöste.

Eisenoxydul. — Formel: FeO. — Atomgewicht oder Aequivalent: 450 oder 36. — In 100: Eisen 77,77, Sauerstoff 22,33. — Wackenroder hat neuerlichst wiederum darauf aufmerksam gemacht, dass es ihm und Stromeyer gelungen sei, durch Behandlung von reinem Eisenoxyd mit Wasserstoffgas, bei einer weit unter dem Glasschmelzpunkte liegenden Temperatur, ganz reines, metallfreies Eisenoxydul darzustellen, wie es die analytischen und synthetischen Versuche bewiesen (siehe hierzu Magnus; Seite 523).

Wenn man Eisen mit verdünnter Schwefelsäure oder mit Salzsäure übergiefst, so entsteht, unter Deplacirung von Wasserstoff, schwefelsaures Eisenoxydul oder das dem Eisenoxydul proportionale Eisenchlorür. Will man aus diesen Auflösungen das Eisenoxydul durch eine passende stärkere Base, z. B. durch Aetzkali, fällen, so muss der Sauerstoff der Luft aufs Vollständigste abgehalten und die Auflösungen, sowohl des Eisensalzes als des Fällungsmittels, müssen verdünnt angewandt und zuvor ausgekocht sein, um die absorbirte Luft auszutreiben. Man erhält dann einen weifsen Niederschlag von Eisenoxydulhydrat, welcher mit der gröfsten Begierde Sauerstoff anzieht, sich bei Zutritt der Luft nach und nach grau und schmutzig blaugrün färbt und sich endlich in braunes Eisenoxydhydrat umändert, und der selbst bei völligem Ausschlusse der Luft nicht weifs bleibt, sondern eine hellgrüne Färbung erhält, weil er allmälig das Wasser zersetzt, sich nämlich auf Kosten von dessen Sauerstoff, unter Freiwerden von Wasserstoffgas, oxydirt. Schmidt süfst den entstandenen weifsen Niederschlag, in den Gefäfsen, worin er entstanden, durch wiederholtes Aufgiefsen von siedendem Wasser aus, unter Verhütung, dass er dabei mit der Luft in Berührung kommt; er lässt nämlich, nachdem mittelst eines Hebers die Flüssigkeit decanthirt worden, das heifse Wasser langsam zufliefsen, so dass es den Niederschlag nicht aufrührt, sondern auf der kälteren Flüssigkeit schwimmt, und rührt dann erst durch, wenn das Gefäfs völlig wieder angefüllt ist. Zum Trocknen, bei Ausschluss der Luft, bringt er den breiigen Niederschlag, mittelst eines Saughebers, in eine tubulirte Retorte, worin sich etwas Aether befindet, und an deren Halse eine zweischenklichte Glasröhre befestigt ist, deren herabsteigender Schenkel eine Länge von mehr als 28 Zoll hat, und durch Quecksilber abgesperrt wird. Der Aether verbreitet sich über den Niederschlag, treibt schnell die Luft aus der Retorte, so dass das Trocknen des Niederschlags, durch Erwärmen der Retorte,

nunmehr im luftleeren Raume erfolgt. Die Wasserdämpfe und das condensirte Wasser werden durch das Quecksilber hindurch ausgestofsen. So getrocknet ist das Präparat eine grüne, bröckliche, leicht zerreibliche Masse, die sich an der Luft sogleich unter starker Erhitzung, ja selbst unter Erglühen, oxydirt und roth wird. Man muss deshalb, nachdem das Trocknen in der Retorte beendet und diese erkaltet ist, Wasserstoffgas in dieselbe treten lassen, und den Inhalt derselben unter Wasserstoffgas in kleine weitmündige Gläser füllen. Kohlensäuregas kann das Wasserstoffgas nicht vertreiben, da auch dies mit grofser Begierde unter starker Erhitzung absorbirt wird (Schmidt).

Das Eisenoxydul ist eine starke Base. Die Salze desselben sind im wasserfreien Zustande meist farblos, im wasserhaltigen krystallisirten Zustande bläulich. Die auflöslichen besitzen den bekannten Tintengeschmack. Das Eisenoxydul zeigt in denselben grofse Neigung, Sauerstoff aufzunehmen, es erfolgt deshalb durch oxydirende Substanzen, so Salpetersäure, Chlor etc., und schon an der Luft sehr leicht Oxydation, und sie selbst gehören deshalb zu den sehr kräftig desoxydirenden Substanzen; sie reduciren Gold und Silber aus deren Salzlösungen.

Aus den Auflösungen der Eisenoxydulsalze fällen reine Alkalien, wie vorhin angegeben, weifses Hydrat, kohlensaure Alkalien weifses kohlensaures Eisenoxydul, das durch Aufnahme von Sauerstoff, unter Abgabe von Kohlensäure, fast eben so schnell grau, schmutzig blaugrün und endlich braun wird als das Oxydulhydrat. — Schwefelwasserstoff bewirkt in vollkommen neutralen Lösungen der Salze der stärkeren Säuren, z. B. des schwefelsauren Eisenoxyduls, eine grünliche oder bräunliche Färbung; die in Folge der Bildung dieser geringen Menge von Schwefeleisen frei werdende geringe Menge von Säure reicht aber schon hin, die übrige Lösung vor dem Gefälltwerden zu schützen, weil das Schwefeleisen (FeS) von stärkeren Säuren äufserst leicht zersetzt wird. Aus den Lösungen der Salze der schwächeren Säuren, z. B. aus der Lösung des essigsauren Eisenoxyduls, fällt Schwefelwasserstoff Schwefeleisen, es entsteht daher in den mit Schwefelwasserstoffwasser versetzten Lösungen der erstgenannten Eisenoxydulsalze auf Zusatz von essigsaurem Kali, welches die Bildung von essigsaurem Eisenoxydul veranlasst, auch ein Niederschlag von Schwefeleisen. — Ammoniumsulfhydrat und auflösliche Sulphurete fällen Schwefeleisen (FeS), welches in Masse zwar schwarz erscheint, wahrscheinlich aber eine dunkelblaue

oder grüne Farbe besitzt, da in sehr verdünnten Auflösungen eine grünliche Färbung und ein grüner Niederschlag entstehen. Zusatz von Salzsäure löst den Niederschlag sehr leicht wieder auf (Unterschied von Schwefelnickel und Schwefelkobalt), concentrirter Essig wirkt aber nicht bemerkbar auf denselben (Wackenroder). — Gelbes Blutlaugensalz fällt bei Ausschluss von Luft einen weifsen Niederschlag; derselbe wird durch Aufnahme von Sauerstoff hellblau, zuletzt dunkelblau, und man erhält daher unter gewöhnlichen Umständen immer sogleich einen hellbläuen Niederschlag. — Rothes Blutlaugensalz erzeugt einen dunkelblauen Niederschlag, welcher eine Varietät von Berlinerblau ist. — Galläpfelaufguss bewirkt in vollkommen oxydfreien Lösungen der Eisenoxydulsalze keine Färbung und keinen Niederschlag. Die Lösungen nehmen allmälig aber an der Luft die Tintenfarbe an.

Um die Reaction der Eisenoxydulsalze zu zeigen, wendet man zweckmäfsig eine, etwas freie schweflige Säure enthaltende, Auflösung von schwefligsaurem und unterschwefligsaurem Eisenoxydul an, wie sie durch Digestion von Eisen mit wässriger schwefliger Säure erhalten wird oder eine mit schwefliger Säure vermischte Auflösung von Eisenvitriol, indem die Gegenwart der äufserst wirksam desoxydirenden unterschwefligen Säure und schwefligen Säure die höhere Oxydation des Eisenoxyduls hindert. Die Niederschläge durch kohlensaure Alkalien und durch Blutlaugensalz werden auf diese Weise vollkommen weifs erhalten.

Stickstoffoxydgas wird von den Lösungen der Eisenoxydulsalze in reichlicher Menge absorbirt, es entsteht eine dunkle, fast schwarze Flüssigkeit. Dies ist die Ursache, weshalb diese Lösungen, wenn man sie mit Salpetersäure erhitzt, um sie in Oxydlösungen umzuwandeln, vorübergehend eine dunkle fast schwarze Färbung annehmen, und auf diese Eigenschaft gründet sich die Benutzung des Eisenvitriols als Reagens auf Salpetersäure (II. 1. S. 138).

Eisenoxyd. — Formel: Fe_2O_3. — Atomgewicht oder Aequivalent: 1000 oder 80. In 100: Eisen 70, Sauerstoff 30. — Das Eisenoxyd findet sich in reichlicher Menge in der Natur. Der Eisenglanz und der Rotheisenstein sind Eisenoxyd (Seite 467 und 468). Die faserige und stängelige Varietät des Rotheisensteins führt die Namen Glaskopf, Blutstein, *Lapis Hämatites*. Noch verbreiteter in der Natur ist das Hydrat des Eisenoxyds, welches als Eisenerz den Namen Brauneisenstein

führt (Seite 468). Aufserdem finden sich Eisenoxyd und Eisenoxydhydrat in einer grofsen Anzahl von Mineralien, und jenes bedingt ganz allgemein die rothe, dieses die gelbe Färbung der Gebirgsarten der jüngeren Formationen, z. B. des rothen Sandsteins, des Lehmes, und die rothe oder gelbe Farbe der Ackerkrume. Das krystallisirte Eisenoxyd, der Eisenglanz, besitzt die Gestalt der natürlichen Thonerde; Eisenoxyd und Thonerde sind isomorph (I. S. 617).

Das Eisenoxyd kann auf sehr manchfaltige Weise dargestellt werden, und je nach der Darstellung zeigt es ein sehr verschiedenes Aeufsere. Durch Erhitzen des reinen, mit Ammoniak gefällten, Eisenoxydhydrats wird es als ein mehr oder weniger rein rothes Pulver erhalten. — Durch Glühen des salpetersauren Eisenoxyds tritt es mit sehr schön rother Farbe auf, wenn dabei die Temperatur nicht zu hoch gesteigert wurde. — Durch Glühen von Eisenvitriol [2 (FeO, SO_3) geben Fe_2O_3 und SO_2 und SO_3] oder durch Glühen eines Gemenges von Eisenvitriol und $\frac{1}{12}$ Salpeter und Auslaugen der geglühten Masse mit Wasser erhält man es, je nach der Temperatur, heller oder dunkler roth, selbst violett. Das auf diese Weise dargestellte Eisenoxyd ist fast nie frei von Schwefelsäure (basisch schwefelsaurem Eisenoxyd), da zur vollständigen Entfernung der Schwefelsäure eine sehr bedeutende Hitze erforderlich ist, wie sie gewöhnlich nicht gegeben wird. — Beim Glühen eines Gemenges aus gleichen Theilen Eisenvitriol und Kochsalz und Behandeln des Rückstandes mit Wasser bleibt das Oxyd in Gestalt zarter rothbrauner glänzender Schuppen zurück. Der Eisenglanz, welcher sich an Vulcanen, so namentlich am Vesuv, so ausgezeichnet schön findet, entsteht ebenfalls wie dies Eisenoxyd durch Zersetzung des Eisenchlorids.

In den Officinen wird das Eisenoxyd unter den Namen *Ferrum oxydatum rubrum* und *Crocus Martis adstringens* aufbewahrt. Der Apotheker muss sich bei der Darstellung desselben genau an die Vorschrift der Landespharmacopoe halten. Die neueste Ausgabe der *Pharmacopoea borussica* hat das Präparat nicht mehr. Auch das natürliche Eisenoxyd, der Glaskopf oder Blutstein, ist officinell unter dem Namen *Lapis Hämatites*, er wird in höchst fein präparirtem Zustande als Medicament gebraucht. Sehr zweckmäfsig kann derselbe, nach Mohr, zur Darstellung von Eisenchlorid und Eisenchloridlösungen behufs der Bereitung anderer Eisenpräparate verwandt werden. Polirte Stücke des Blutsteins werden wegen dessen Härte zum Poliren der Metalle benutzt.

Das bei der Darstellung des rauchenden Vitriolöls in den Retorten zurückbleibende unreine, Schwefelsäure, Zinkoxyd, Kupferoxyd enthaltende Eisenoxyd, führt den Namen *Caput mortuum, Colcothar vitrioli*, und kommt auch nebst dem durch Erhitzen des Eisenochers (Oxydhydrats) und durch Calciniren des Rückstandes der eingedampften Mutterlaugen von der Eisenvitriol- und Alaunbereitung erhaltenen unreinen Eisenoxyde, unter dem Namen Englischroth als Anstrichfarbe in den Handel.

Das Eisenoxydhydrat wird durch Fällen einer Auflösung von Eisenchlorid oder schwefelsaurem Eisenoxyd mit Alkalien oder kohlensauren Alkalien erhalten, am zweckmäfsigsten einer Auflösung von Chlorid mit Ammoniak. Wenn bei diesen Fällungen nicht ein Ueberschuss des Alkalis angewandt wird, so enthält der Niederschlag basisches Salz (siehe Thonerde Seite 324), und bei einem Ueberschuss des Alkalis findet sich von diesem in dem Niederschlage. Der braune Niederschlag ist sehr hydratisch und grofse Mengen desselben lassen sich äufserst schwierig auswaschen; man trocknet daher denselben am besten nach vorläufigem Aussüfsen, zerreibt ihn dann und behandelt ihn nochmals mit lauwarmem Wasser, wodurch ihm die letzten Antheile der auflöslichen Salze entzogen werden. Bemerkt zu werden verdient, dass der hydratische Niederschlag, nach Wittstein, krystallinisch wird, wenn man ihn ein bis zwei Jahre unter Wasser aufbewahrt, und dass er dann die Löslichkeit in Essigsäure fast völlig verloren hat. Wittstein giebt an, der hydratische Niederschlag sei: $Fe_2O_3 + 3\,HO$, der krystallinische: $2\,Fe_2O_3 + 3\,HO$, aber Schaffner fand in dem mit Ammoniak gefällten Hydrate nur 1 Aeq. Wasser.

Wird eine Auflösung von Eisenvitriol durch kohlensaures Natron gefällt, so erhält man einen weifsen Niederschlag von kohlensaurem Eisenoxydul (S. 531), welcher aber schon in der Flüssigkeit schnell blaugrün wird und beim Trocknen, unter Anziehung von Sauerstoff und Abgabe von Kohlensäure, eine braune Farbe annimmt, wenn nicht besondere Vorsichtsmafsregeln gegen die Oxydation ergriffen werden. Er ist dann ebenfalls Eisenoxydhydrat, nur selten sind ihm geringe Mengen von kohlensaurem Eisenoxydul beigemengt, fast immer enthält derselbe aber etwas kohlensaures Natron, von welchem das Aufbrausen beim Uebergiefsen mit Säuren abhängig ist. Auch dieser Niederschlag muss nach dem Trocknen und Zerreiben nochmals mit Wasser ausgelaugt werden, um ihn vollständig von den auflöslichen Salzen zu befreien.

Nach der neuesten Ausgabe der *Pharmacopoea borussica* ist das aus Eisenvitriol auf diese Weise erhaltene Präparat unter dem Namen *Ferrum hydricum* officinell. Früher wurde und auch jetzt wird noch hier und da dies Präparat als *Ferrum carbonicum* oder als *Crocus Martis aperitivus* von dem Eisenoxydhydrat unterschieden, welches aus einer Oxyd- oder Chlorid-Lösung durch reine oder kohlensaure Alkalien gefällt und *Ferrum oxydatum fuscum* genannt wurde.

Phillips bewirkt die Umwandlung des aus Eisenvitriollösung mit kohlensaurem Natron gefällten kohlensauren Eisenoxyduls in Oxydhydrat, durch einen Zusatz von chlorsaurem Kali. Man löst, nach ihm, 16,6 Thle. Eisenvitriol einerseits und 17,3 Thle. krystallisirtes kohlensaures Natron andrerseits in heifsem Wasser, mengt beide Lösungen, erhitzt zum Kochen und setzt eine Lösung von 1,3 Thln. chlorsaurem Kali hinzu. Der entstandene Niederschlag wäscht sich leicht aus und enthält bei 100° C. getrocknet 1 Aeq. Wasser.

Das Eisenoxyd stellt zerrieben ein mehr oder weniger rein und dunkel rothes, das Eisenoxydhydrat ein braunes Pulver dar. Die Beschaffenheit der officinellen Präparate muss der Vorschrift der Landespharmacopoe entsprechen. Wenn das Oxydhydrat nicht trocken nochmals ausgesüfst wurde, ist es kaum frei von auflöslichen Salzen zu erhalten. Die Prüfung auf Kupfer und Zink wird, wie beim *Ferrum limatum* gelehrt, ausgeführt.

Das Oxyd wird im Allgemeinen von den Säuren nur schwierig angegriffen, und um so schwieriger, je höher die Temperatur war, welche bei seiner Darstellung gegeben wurde. Salzsäure ist das beste Auflösungsmittel für dasselbe und es löst sich bei anhaltender Digestion darin vollständig auf. Durch Glühen mit Alkalien oder kohlensauren Alkalien wird es in Säuren leicht löslich. Das Hydrat ist in den gewöhnlichen Säuren leichter löslich. Das Eisenoxyd ist eine nur schwache Base; seine auflöslichen Salze, welche mit den entsprechenden Thonerdesalzen genau isomorph sind, reagiren sehr stark sauer, und aus den Auflösungen derselben wird das Eisenoxyd durch die Basen der Magnesiagruppe und durch deren Kohlensäure-Salze gefällt, so z. B. durch kohlensauren Kalk und Baryt und durch kohlensaures Bleioxyd und Zinkoxyd. Aus sehr verdünnten und möglichst neutralen Lösungen der Eisenoxydsalze scheidet sich oft schon beim Erhitzen das Eisenoxyd ab, indem Wassser als Base sich mit der Säure

verbindet (Scheerer); so wird namentlich eine Auflösung von essigsaurem Eisenoxyd auf diese Weise vollständig zersetzt.

Die Eisenoxydsalze besitzen im wasserhaltigen Zustande meistens eine gelbe oder gelbrothe Farbe, und eine eben solche Farbe zeigen auch meist die Lösungen derselben. Die Lösungen von salpetersaurem Eisenoxyd und Eisenfluorid sind aber farblos, und die Lösungen von essigsaurem und meconsaurem Eisenoxyd, so wie von Eisenrhodanid sind blutroth.

Eisenoxyd in Salpetersäure ist fast farblos, und eine Lösung von essigsaurem Eisenoxyd blutroth.

Das Eisenoxyd kann äufserst leicht durch Reagentien nachgewiesen und sehr genau quantitativ bestimmt werden, daher werden gewöhnlich das bei Analysen sich darbietende Eisenoxydul und Eisenchlorür in Oxyd und Chlorid umgeändert, entweder indem man Chlorgas durch die Lösungen leitet oder indem man die Lösungen heifs mit Salpetersäure vermischt, so lange noch dadurch Aufbrausen entsteht und bis an die Stelle der dunkeln Farbe (Seite 532) die gelbe oder rothgelbe Farbe des Oxydsalzes und des Chlorids getreten ist. Die Alkalien und kohlensauren Alkalien fällen aus den Lösungen der in Wasser auflöslichen Eisenoxydsalze und der des entsprechenden Chlorids einen braunen Niederschlag von Eisenoxydhydrat. Der durch die kohlensauren Alkalien erzeugte Niederschlag ist in der Regel heller gefärbt und kann sich hei einer gewissen Concentration der Lösungen im Uebermaafs mit braunrother Farbe auflösen. — Schwefelwasserstoff verwandelt, unter Abscheidung eines weifsen Niederschlags von Schwefel, das Eisenoxyd und Eisenchlorid in Oxydul und Chlorür (Fe_2O_3 und HS geben 2 FeO und HO und S; — Fe_2Cl_3 und HS geben 2 FeCl und HCl und S). — Schwefelwasserstoffammoniak bewirkt, in geringer Menge zugegeben, dieselbe Zersetzung und fällt dann, in gröfserer Menge zugesetzt, Schwefeleisen (FeS). — Gelbes Blutlaugensalz erzeugt einen dunkelblauen Niederschlag, der bei Ueberschuss des Eisensalzes in Wasser unlöslich ist (Berlinerblau), bei Ueberschuss von Blutlaugensalz sich aber, nach dem Auswaschen, in Wasser löst (auflösliches Berlinerblau). — Rothes Blutlaugensalz bewirkt keine Fällung, färbt aber die Lösung braun. — Rhodankalium (Sulphocyankalium, Schwefelcyankalium) und Meconsäure färben die Lösungen blutroth. — Galläpfelaufguss erzeugt in neutralen Lösungen einen blauschwarzen Niederschlag (Tinte). — Bernsteinsaure Alkalien fällen völlig neu-

trale Lösungen braunroth, benzoësaure Alkalien braun oder fleischfarben (Scheidung von Mangan).

Durch die Gegenwart sehr vieler organischen Stoffe werden die angeführten Reactionen wesentlich abgeändert. So verhindert die Gegenwart von Weinsäure, Zucker u a., die Abscheidung des Eisenoxyds durch die Alkalien und kohlensauren Alkalien; die Gegenwart von Oxalsäure die Fällung durch Blutlaugensalz und Rhodankalium.

Die in Säuren gelösten, in Wasser unlöslichen Salze des Eisenoxyds, so namentlich das phosphorsaure Eisenoxyd, das arsensaure Eisenoxyd, werden aus diesen Lösungen bei Neutralisation derselben mit Alkalien unverändert niedergeschlagen, und selbst ein sehr beträchtlicher Ueberschuss der Alkalien entzieht dem Niederschlage die Säure nicht vollständig. Schwefelwasserstoff-ammoniak fällt aber aus diesen Lösungen Schwefeleisen, und durch Glühen der genannten Salze mit kohlensaurem Natron wird ihnen die Säure entzogen, was den Weg für die Abscheidung bezeichnet.

Liquor ferri oxydati hydratici. Unter diesem Namen ist seit der Zeit, dass Berthold und Bunsen den glücklichen Gedanken hatten, das Eisenoxydhydrat als Gegengift bei Vergiftungen mit weifsem Arsenik anzuwenden, ein Präparat officinell, welches das frisch gefällte Eisenoxydhydrat im Wasser suspendirt enthält. Zur Darstellung desselben löst man 3 Unzen reinen Eisenvitriol in Wasser auf, setzt der Lösung ½ Unze Schwefelsäure hinzu, verwandelt, nach dem Erhitzen, das Eisenoxydul mittelst Salpetersäure in Eisenoxyd, fällt hierauf durch Ammoniak, süfst den Niederschlag mit Wasser durch öfteres Uebergiefsen und Decanthiren aus und giebt endlich dem schlammigen Eisenoxydhydrate noch so viel Wasser hinzu, dass ein Pfund des fraglichen Liquors erhalten wird. In einem Glasgefäfse aufbewahrt wird derselbe beim Dispensiren stark umgeschüttelt. Man hat, auf diese Weise bereitet, ein Präparat von einem constanten Gehalte an Eisenoxydhydrat. *Ex tempore*, von nicht so bestimmtem Gehalte, was indess in der Regel nicht schadet, kann dasselbe durch Fällen des *Liquor ferri muriatici oxydati* mittelst der eben hinreichenden Menge kohlensauren Natrons bereitet werden. Gestattet es die Zeit, so ist der Niederschlag auszusüfsen. Die neueste Ausgabe der *Pharmacopoea borussica* hat das Präparat unter dem Namen *Ferrum hydricum in Aqua* und lässt zu seiner Darstellung 4 Unzen *Liquor ferri sesquichlorati*, nach gehöriger Verdünnung, durch

Ammoniakflüssigkeit fällen, den Niederschlag auf einem Filter sammeln, sorgfältig aussüfsen, ihn feucht in eine Flasche bringen und so viel Wasser zusetzen, dass das Gewicht des Gemenges 16 Unzen beträgt. Nach neueren Versuchen soll das trockne Hydrat, das *Ferrum oxydatum fuscum* oder *Ferrum carbonicum* eben so wirksam als das feuchte Hydrat sein, und für die Vergiftung mit arsenigsauren oder arsensauren Alkalien eine Lösung von essigsaurem Eisenoxyd den Vorzug verdienen. Aus letzterm Grunde befiehlt die neueste Ausgabe der Preufsischen Pharmacopoe ein Gemisch aus 2 Thln. *Ferrum hydricum in Aqua* und 1 Thl. *Liquor ferri acetici* unter dem Namen *Ferrum hydrico-aceticum in Aqua* in den Officinen vorräthig zu halten. Der Seite 534 erwähnte Umstand, dass das Eisenoxydhydrat bei längerem Aufbewahren unter Wasser krystallinisch und schwer löslich in der schwächern Säure wird, lässt es rathsam erscheinen, den *Liquor ferri oxydati hydratici* mindestens alljährlich zu erneuern.

Eisenoxyduloxyd. — Man muss annehmen, dass sich das Eisenoxydul in mehren Verhältnissen mit dem Eisenoxyde verbinden kann. Der beim Glühen des Eisens an der Luft sich bildende Glühspahn, oder Eisenhammerschlag, enthält, je nach der Temperatur und der Dicke der oxydirten Schicht, wechselnde Mengen von Eisenoxydul und Eisenoxyd, eben so zeigt die Verbindung, welche man erhält, wenn man Wasserdämpfe über glühendes Eisen leitet, keine constante Zusammensetzung.

Aber das in der Natur vorkommende Eisenoxyduloxyd, welches den Namen Magneteisenstein führt, in Octaëdern krystallisirt und ein sehr geschätztes Eisenerz abgiebt (Seite 467), ist nach der Formel: FeO, Fe_2O_3 zusammengesetzt und enthält hiernach in 100: Eisen 71,78, Sauerstoff 28,22 oder Eisenoxydul 30.98, Eisenoxyd 69,02. Behandelt man dasselbe mit wenig Salzsäure, so löst diese Eisenoxydul auf und lässt Eisenoxyd ungelöst, und aus einer vollständigen Lösung desselben in Salzsäure fällen die Oxyde der Magnesiagruppe das Eisenoxyd, was anzeigt, dass dies Eisenoxyduloxyd nicht als eine eigene Oxydationsstufe des Eisens zu betrachten ist.

Krümer giebt an, dass beim Glühen von Spatheisenstein (FeO, CO_2) das dem Magneteisensteine gleich zusammengesetzte Oxyduloxyd zurückbleibe, indem ein Gemenge aus 2 Vol. Kohlensäuregas und 1 Vol. Kohlenoxydgas entweiche, aber Döbereiner erinnert an seine früher in dieser Beziehung angestellten

Versuche, nach denen das auftretende Gas aus 4 Vol. Kohlensäuregas und 1 Vol. Kohlenoxydgas bestehe, der Rückstand also 3 FeO, Fe_2O_3 sei.

Fällt man die Lösung des natürlichen Eisenoxyduloxyds heifs mit Ammoniak und erhitzt dann noch bis zum Kochen, so erhält man einen schwarzen schweren Niederschlag von Eisenoxyduloxydhydrat. Derselbe Niederschlag entsteht auch nach Berzelius, wenn man auf gleiche Weise eine, längere Zeit an der Luft gestandene, Auflösung von Eisenvitriol fällt. Am zweckmäfsigsten aber stellt man sich, nach Wöhler, das Eisenoxyduloxydhydrat auf folgende Weise dar. Man löst 2 Thle. Eisenvitriol in Wasser, fügt $1/_2$ Thl. Schwefelsäure hinzu, erhitzt die Lösung und verwandelt in derselben durch Salpetersäure auf oft erwähnte Weise das Eisenoxyduloxyd in Eisenoxyd. Hierauf löst man 1 Thl. Eisenvitriol in Wasser auf, vermischt diese Lösung mit jener Oxydlösung, welche nöthigenfalls zuvor verdünnt worden ist, setzt sogleich unter starkem Umrühren Ammoniakflüssigkeit bis zur schwach alkalischen Reaction hinzu und erhitzt die Flüssigkeit schnell mit dem entstandenen Niederschlage, bis derselbe schwarz und körnig geworden ist und sich schnell zu Boden senkt. Hat der Niederschlag, welcher das Hydrat des Eisenoxyduloxyds: FeO, Fe_2O_3 ist, diese Beschaffenheit angenommen, so kann derselbe ohne Veränderung, das heifst ohne Umwandlung in Oxydhydrat, durch Decanthation ausgesüfst auf einem Filter gesammelt und getrocknet werden, wonach er ein braunschwarzes Pulver darstellt.

Preuss hat die Beobachtung gemacht, dass beim Zusammentreffen von Eisenoxydhydrat mit Eisen unter Wasser ebenfalls das Hydrat desselben Eisenoxyduloxydes (FeO, Fe_2O_3) sich bildet. Wenn man eine Auflösung von Eisenchlorid oder schwefelsaurem Eisenoxyd mit Ammoniak fällt und dann die Flüssigkeit mit höchst zarten Eisenfeilspähnen *(Ferrum limatum)* unter fortwährendem Umrühren erhitzt, so ändert sich der braune Niederschlag von Eisenoxydhydrat sehr bald in schwarzes Eisenoxyduloxydhydrat um, welche dann leicht durch Schlämmen von dem im Ueberschuss zugesetzten Eisen getrennt, auf einem Filter gesammelt und ohne Veränderung getrocknet werden kann.

Werden Eisenfeilspähne in einem flachen Gefäfse, einige Zoll hoch mit Wasser übergossen, längere Zeit stehen gelassen, so bildet sich ebenfalls ein Hydrat von Eisenoxyduloxyd, und zwar wahrscheinlich auf die Weise, dass das anfangs entstehende koh-

lensaure Eisenoxydul erst in Eisenoxydhydrat umgewandelt und dies dann durch das metallische Eisen desoxydirt wird. Das so durch Abschlämmen von dem metallischen Eisen erhaltene Präparat ist der *Aethiops martialis Lemery* (Seite 525).

Der *Aethiops martialis Lemery* ist in vielen Pharmacopöen durch ein anderes Präparat ersetzt worden, welches keineswegs eine constante Zusammensetzung hat, nämlich durch das *Ferrum oxydulatum nigrum*. Zur Darstellung desselben wird das *Ferrum oxydatum fuscum* (das Eisenoxydhydrat) mit Olivenöl zu einem feuchten Pulver angerührt und dies in einem Gefäfse, welches nur den entweichenden Gasen den Austritt gestattet, so lange geglüht, als noch Gase entweichen, was wegen der Brennbarkeit derselben leicht zu erkennen ist. Es wird so ein sammtschwarzes Pulver erhalten, welches Eisenoxydul und Eisenoxyd in wechselnden Verhältnissen und stets etwas Kohle enthält, die beim Behandeln mit Salzsäure ungelöst bleibt. War das *Ferrum oxydatum fuscum* nicht sehr sorgfältig ausgewaschen, enthielt es schwefelsaures Natron, so findet sich in dem daraus erhaltenen *Ferrum oxydatum nigrum* auch Schwefeleisen, es giebt dann beim Uebergiefsen mit Salzsäure Schwefelwasserstoffgas aus und dies Gas wird sich natürlich auch, beim Gebrauche des Mittels, im Magen entwickeln.

Das nach der von Wöhler angegebenen Methode bereitete Oxyduloxydhydrat ist in einigen neueren Ausgaben der Pharmacopöen, und mit Recht, an die Stelle der bisherigen Oxyduloxyde aufgenommen worden, und wird allmälig das frühere Präparat ganz verdrängen. Die neueste Ausgabe der Pharmacopoea borussica hat kein Präparat dieser Art aufgenommen, wahrscheinlich in Folge der Untersuchungen von C. G. Mitscherlich, welche ergaben, dass eisenoxydhaltige Präparate die Stelle der eisenoxydulhaltigen vollkommen vertreten können.

Die Prüfung des in den Officinen vorkommenden Eisenoxyduloxyds, welches immer genau nach der Landespharmacopöe dargestellt sein muss, wird im Allgemeinen wie die des *Ferrum limatum* ausgeführt. Es muss sehr schwarz, das Hydrat braunschwarz sein, sich ohne Entwickelung von Schwefelwasserstoff ziemlich leicht in Salzsäure fast vollständig auflösen und diese Auflösung muss frei von Kupfer und Zink sein. Demselben etwa substituirter Hammerschlag giebt sich durch die mehr graue Farbe, gröfsere Dichtigkeit und sehr schwierige Löslichkeit in Salzsäure zu erkennen.

Eisensäure. Formel: FeO_3. — Atomgewicht oder Aequivalent: 650 oder 52. — In 100: Eisen 53,8, Sauerstoff 46,2. — Schon Stahl machte die Beobachtung, dass, wenn man Eisen mit Salpeter verkalkt und die Masse in Wasser giebt, das vom Salpeter übrigbleibende Alkali einen Theil des Eisens mit Amethyst- oder Purpurfarbe aufgelöst hält (Kopp, Geschichte der Chemie. I. 192), und Eckeberg bekam 1802, bei seinen Untersuchungen über die Yttererde, durch Schmelzen von Gadolinit mit Aetzkali und Behandeln der Masse mit Wasser, eine alkalische Lösung von dunkelrother Farbe und bemerkte, dass dieselbe nicht von Braunstein herrühre, sondern dass das Eisen allein bei seiner Auflösung in kaustischer Kalilauge die schönste Purpurfarbe geben könne, wenn nämlich das Rösten vorangegangen sei. Nachdem die Natur des *Chamaeleon minerale* erkannt worden war, mögen viele Chemiker, geleitet durch die Aehnlichkeit, welche Mangan und Eisen in chemischer Beziehung zeigen, auf die Existenz einer Eisensäure angefragt haben, aber es wurde lange Zeit keine bejahende Antwort erhalten*). Erst im Jahre 1840 gelang es Fremy, die Umstände zu ermitteln, unter denen ein dem Mangan-Chamäleon entsprechendes Eisen-Chamäleon resultire, und von dieser Zeit datirt sich die Kenntniss der Eisensäure.

Eben so wenig als die Mangansäure ist die Eisensäure im isolirten Zustande darzustellen; bei dem Versuche, sie aus Salzen abzuscheiden, zerfällt sie sogleich in Sauerstoffgas und Eisenoxyd.

Wenn man ein inniges Gemenge von 1 Thl. höchst feinen Eisenfeilspähnen und 2 Thln. getrocknetem Salpeter in einen hessischen (besser wohl eisernen) Tiegel einträgt, dessen Boden zum schwachen Rothglühen erhitzt ist, so beginnt, von einem Punkte des Gemenges aus, ein lebhaftes Glühen und dann verbreitet sich die Reaction, Verpuffung, stürmisch durch die ganze Masse hindurch. Der Sauerstoff der Salpetersäure oxydirt das Eisen zu Eisensäure und diese tritt an das Kali des Salpeters. Der Tiegel muss, zum Gelingen des Processes, sehr geräumig sein; auf 18 Grm. des Gemenges aus Eisenfeile und Salpeter eine Capacität für 1 bis 1½ Pfd. Wasser besitzen, und er darf, wie schon gesagt, nur im untern Theile schwach glühen. Auch ist es gut, denselben aus

*) Ich habe mehr als einmal Salpeter mit Eisenoxyd geschmolzen, um ein Eisen-Chamäleon zu erzielen, aber niemals eine gefärbte Lösung erhalten können und zwar, wie sich später gezeigt, weil ich eine viel zu hohe Temperatur gab.

dem Feuer zu nehmen, sobald sich das Erglühen, das Beginnen der Reaction, an einer Stelle des Gemenges zeigt. Nach beendeter Reaction nimmt man die entstandene bröcklige grünlich grauschwarze Masse aus dem Tiegel und bringt sie in ein gut zu verschliefsendes Gefäfs (Fremy, Trommsdorf, Wackenroder). Die Lösung dieses Eisen-Chamäleons (eisensauren Kalis) in Wasser ist tief kirschroth, in sehr verdünntem Zustande amethystfarben. Wegen des Gehalts an salpetrigsaurem Kali entfärbt sich dieselbe aber mehr oder weniger schnell (Wackenroder). Nach Fremy entsteht auch ein Eisen-Chamäleon, wenn man Eisenoxyd mit Kalihydrat und Salpeter glüht, oder wenn ein Gemenge aus Eisenoxyd und sehr überschüssigem Kali in einem Strome Sauerstoffgas erhitzt wird, wo sich zuerst Kaliumhyperoxyd bildet, oder wenn man durch Schmelzen von Kalihydrat in Sauerstoffgas Kaliumhyperoxyd bereitet und dieses dann mit Eisenoxyd zum Rothglühen erhitzt.

Eine weit beständigere Lösung des eisensauren Kalis, als auf dem erst beschriebenen Wege entsteht, erhält man dadurch, dass man feuchtes (gepresstes) Eisenoxydhydrat in concentrirte Kalilauge suspendirt und durch diese Flüssigkeit Chlorgas leitet. Unter Erwärmung verschwindet das Eisenoxyd; es bilden sich eisensaures Kali, chlorsaures Kali und Chlorkalium, und die Flüssigkeit nimmt eine tief kirschrothe Farbe an. Ein Ueberschuss an Chlorgas ist zu vermeiden, weil er das Eisensäure-Salz zersetzt (Fremy, Wackenroder, H. Rose). Da das eisensaure Kali in Kalilauge schwer löslich ist, so kann sich bei diesem Processe, nach Fremy, ein Antheil desselben ausscheiden. Es tritt dann als schwärzliches Pulver auf und lässt sich durch Auflösen in Wasser und Fällen mittelst Kali von anhängendem Chlorkalium befreien, wonach es, auf porösen Porzellanplatten getrocknet und in Glasröhren eingeschmolzen, aufbewahrt werden kann. Um eine solche Ausscheidung von eisensaurem Kali zu erreichen, muss man während des Einströmens von Chlorgas das gesättigte Kali durch Eintragen von Kalihydrat ersetzen, damit die Flüssigkeit stark alkalisch bleibt. — Eine Lösung von eisensaurem Natron wird auf gleiche Weise erhalten.

Ein ausgezeichneter Weg zur Darstellung einer Auflösung von eisensaurem Kali ist der von Poggendorff aufgefundene, mittelst des galvanischen Stromes. Man stellt ein cylindrisches Gefäfs aus gebranntem unglasirten, also porösen, Porzellan in ein Becherglas, giebt in jenes sowohl als dieses möglichst concen-

trirte Kalilauge, senkt in die aufserhalb des Porzellancylinders befindliche Lauge eine Platte von englischem Roheisen, welche den positiven Pol einer kräftigen Grove'schen oder Bunsen'schen Batterie bildet (I. S. 166), in die im Porzellancylinder befindliche Lauge eine eben solche Platte oder eine Platinplatte, welche den negativen Pol der Batterie bildet, und erhält das Becherglas durch Einstellen in Eis auf einer niederen Temperatur. Die um den positiven Pol befindliche Kalilauge fängt sogleich an, roth zu werden, die Färbung wird endlich so dunkel, dass sie undurchsichtig erscheint und zuweilen setzen sich mikroskopische Krystalle von eisensaurem Kali auf die Eisenplatte ab. Man kann den Strom etwa 24 Stunden lang wirken lassen, ohne dass eine Ausscheidung von Eisenoxyd stattfindet (H. Rose). Bemerkenswerth ist, dass nicht Schmiedeeisen und Stahl, sondern nur Roheisen (Gusseisen) die Bildung von Eisensäure unter diesen Umständen veranlasst und dass auch von dem letzteren nicht alle Sorten ein gleiches Resultat geben. Nach Berzelius scheint die Ursache darin zu liegen, dass das Gusseisen Kohleneisen ist und dass sich sowohl der Kohlenstoff als auch das Eisen zu Säuren oxydiren, wobei das Eisen als im *statu nascenti* befindlich angesehen werden kann in dem Augenblicke, als es aus der Verbindung mit Kohlenstoff tritt.

Das Verhalten der durch Einwirkung von Chlorgas auf Eisenoxydhydrat entstandenen Lösung von eisensaurem Kali ist von Wackenroder untersucht worden (Ann. d. Ch. u. Pharm. Bd. 33. S. 41), das Verhalten der mit Hülfe des galvanischen Stromes erhaltenen Lösung hat H. Rose studirt (Pogg. Ann. Bd. 59. S. 315), über das Verhalten der Auflösung des reinen Salzes liegen von Fremy Beobachtungen vor (Pharm. Centralblatt. 1845. S. 146).

Die Resultate dieser Versuche und Beobachtungen stimmen im Wesentlichen vollkommen überein. Die concentrirte tief kirschrothe Lösung erhält sich lange Zeit unverändert, besonders bei vorhandenem freien Kali, und kann selbst gekocht werden, ohne ihre Farbe zu verlieren. Ist sie indess mit, selbst nur wenigem, Wasser verdünnt, so erleidet sie beim Erhitzen Zersetzung; es scheidet sich Eisenoxyd aus und Sauerstoffgas entweicht. Nach dem Verdünnen mit vielem Wasser verschwindet die Farbe schon bei gewöhnlicher Temperatur sehr bald, was sie von einer Auflösung des übermangansauren Kalis unterscheidet, welche eine weit gröfsere Beständigkeit zeigt. Säuren, auch die, welche die rothe Auflösung des übermangansauren Kalis nicht zerstören, wie Sal-

petersäure und Schwefelsäure, zersetzen die Lösung, wie schon oben erwähnt, augenblicklich in Eisenoxyd, welches sich in der überschüssigen Säure auflöst, und Sauerstoff. Ist die Säure höher oxydirbar, so wird dieselbe durch den Sauerstoff höher oxydirt (z. B. die schweflige Säure). Salzsäure giebt Chlor und Eisenchlorid. Metalle und viele Lösungen der Erzmetalle, selbst Alaunlösung, entfärben die Lösung. Dasselbe thun Ammoniak und Ammoniaksalze (weil aus diesen durch das freie Kali Ammoniak frei wird); der Wasserstoff des Ammoniaks wird oxydirt und der Stickstoff tritt frei auf. Auf organische Körper wirkt die Lösung eben so oxydirend wie die Lösung des übermangansauren Kalis, die Lösung entfärbt sich und das Eisenoxyd bleibt entweder gelöst oder scheidet sich aus, je nachdem die organische Substanz das Gefälltwerden desselben durch Alkalien verhindert oder nicht. Die Schnelligkeit, mit welcher die Zersetzung erfolgt, ist nach der Natur der organischen Substanz sehr verschieden. Weinsaures und traubensaures Kali, Zucker, Eiweifs bewirken schnelle Zersetzung ohne Ausscheidung von Eisenoxyd, Alkohol unter Ausscheidung von Eisenoxyd. Oxalsaures, essigsaures, ameisensaures und benzoësaures Kali und merkwürdigerweise auch citronsaures Kali zersetzen langsamer. Durch Schwefelwasserstoff und Schwefelwasserstoffammoniak wird die Lösung tief grün gefärbt, indem ein Schwefelsalz entsteht aus Kaliumsulphuret und einem der Eisensäure proportionalen Eisensulphid.

Das eisensaure Natron verhält sich in seiner Lösung ganz wie das eisensaure Kali. Die übrigen Salze der Eisensäure sind meist unlöslich und werden durch wechselseitige Zersetzung erhalten. Von denselben ist nur der eisensaure Baryt genauer bekannt, welcher sich beim Vermischen der Auflösung des eisensauren Kalis mit Chlorbariumlösung als cochenillrother oder purpurrother Niederschlag ausscheidet. Derselbe ist ziemlich beständig, man kann ihn auf einem Filter sammeln und auswaschen, ja selbst einige Zeit mit Wasser kochen. Getrocknet erscheint er ziegelroth oder rosenroth. In einer Glasröhre erhitzt entfärbt er sich sogleich; Salpetersäure zersetzt ihn augenblicklich, verdünnte Schwefelsäure schwieriger, aber verdünnte Essigsäure löst ihn mit rother Farbe auf.

Die Zusammensetzung der Eisensäure ist von H. Rose, Denham Smith und Fremy mit gleichen Resultaten erforscht worden. H. Rose behandelte eine Auflösung von eisensaurem Kali mit Schwefligsäuregas bis zur vollständigen Zersetzung der

Eisensäure, und bestimmte die Menge des ausgeschiedenen Eisenoxyds und die Menge der in der Flüssigkeit entstandenen Schwefelsäure. Bei einem sehr sorgfältig ausgeführten Versuche wurden auf 0,335 Grm. Eisenoxyd 0,603 Grm. schwefelsaurer Baryt erhalten, was genau der Formel: FeO_3 entspricht. — Smith zersetzte eine Auflösung des eisensauren Kalis durch Erwärmen und bestimmte die Menge des ausgeschiedenen Eisenoxyds und des aufgetretenen Sauerstoffgases. Im Mittel wurde auf 28 Eisen (1 Aeq.) 22,27 Sauerstoff erhalten (3 Aeq. = 24). Auch das Barytsalz wurde von ihm analysirt. — Fremy schlug denselben Weg ein und erhielt, wie gesagt, ebenfalls Resultate, welche für die Formel: FeO_3 sprechen, die schon vor den speciellen Analysen gemuthmafst war.

Eisen und Schwefel zeigen ein grofses Vereinigungsstreben. Vermischt man Eisenfeile innig mit gepulvertem Schwefel und erhitzt man das Gemisch in einem kleinen Glaskölbchen, so erfolgt die chemische Vereinigung unter lebhafter Feuererscheinung. Macht man Schmiedeeisen weifsglühend und streut man Schwefel darauf oder hält man eine Stange Schwefel daran, so schwitzt Schwefeleisen ab. Aufser den, den beiden basischen Oxyden proportionalen Sulphureten des Eisens, sind noch mehre andere Sulphurete dieses Metalles und mehre Verbindungen, welche die verschiedenen Sulphurete mit einander eingehen, bekannt.

Eisensubsulphuret nach der Formel: Fe_8S zusammengesetzt (Achtel-Schwefeleisen), und daher in 100 Thln.: Eisen 93,33, Schwefel 6,66 enthaltend, entsteht, nach Arfvedson, beim Erhitzen von basisch schwefelsaurem Eisenoxyd unter Wasserstoffgas. Es ist ein schwarzgraues Pulver, welches sich in Salzsäure unter Entwickelung eines Gemisches aus 7 Vol. Wasserstoffgas und 1 Vol. Schwefelwasserstoffgas auflöst.

Eisensubsulphuret nach der Formel: Fe_2S zusammengesetzt (Halb-Schwefeleisen) und nach dieser in 100 Thln.: 77,8 Eisen, 22,2 Schwefel enthaltend, bildet sich beim Erhitzen von wasserfreiem schwefelsauren Eisenoxydul unter Wasserstoffgas, indem die Hälfte des Schwefels der Schwefelsäure als schweflige Säure entweicht. So dargestellt ist es ein schwarzgraues Pulver. Es entspricht dem in Octaëdern krystallisirenden Kupfersulphurete und wird, mit anderen Schwefelmetallen verbunden, bei mehren Hüttenprocessen, z. B. beim Ausbringen von Blei und Kupfer, erhalten.

Eisensulphuret. Einfach Schwefeleisen. Formel: FeS. — Atomgewicht oder Aequivalent: 550 oder 44. — In 100: Eisen 63,64, Schwefel 36,36. — Man erhält, nach Berzelius, das Eisensulphuret nur auf die Weise frei von anderen Sulphureten, dass man Stücke von Eisenblech mit Schwefel in einem bedeckten Gefäfse anhaltend erhitzt, ohne dabei die Temperatur so hoch zu steigern, dass ein Schmelzen der entstandenen Verbindung stattfinden könnte. Nach dem Erkalten findet man das Eisenblech mit einer metallisch glänzenden gelblichen Rinde von Eisensulphuret bedeckt, welche beim Biegen desselben abfällt. Wird die Temperatur bis zum Schmelzen des Sulphurets gesteigert, so entsteht, wenn ein Ueberschuss von Eisen vorhanden, zugleich ein Subsulphuret, und wenn Schwefel überschüssig vorhanden, die Verbindung von Sulphuret mit Bissulphuret oder Sesquisulphuret, welche in der Natur vorkommt und welche den Namen Magnetkies führt (siehe diesen).

Erhitzt man die höheren Schwefelungsstufen des Eisens in einem Strome Wasserstoffgas, so werden dieselben, unter Bildung von Schwefelwasserstoffgas, in Einfach Schwefeleisen verwandelt.

Der in Eisenoxydulsalzauflösung durch Schwefelammonium oder Ammoniumsulphhydrat erzeugte schwarze oder vielmehr dunkelgrüne hydratische Niederschlag ist nach dem Trocknen ebenfalls dies Eisensulphuret, und wenn man Eisenfeilspähne und Schwefelpulver zu gleichen Aequivalenten ($3\frac{1}{2}$ Thl. der ersteren und 2 Thle. des letzteren) mit Wasser anrührt, so entsteht nach einiger Zeit, unter sehr beträchtlicher Erhitzung, dasselbe Sulphuret (künstliche Vulcane).

Das auf trocknem Wege erhaltene Sulphuret ist, wie erwähnt, gelblich und metallglänzend, das auf nassem Wege bereitete ist ein schwarzes Pulver. Das letztere wird im feuchten Zustande an der Luft äufserst schnell, das erstere langsamer, zu schwefelsaurem Eisenoxydul oxydirt. An der Luft erhitzt, geröstet, verbrennt der Schwefel zu schwefliger Säure und es hinterbleibt rothes Eisenoxyd. Unter Wasserstoffgas erhitzt erleidet es, wie schon angedeutet, keine Veränderung; auch Chlorgas wirkt bei gewöhnlicher Temperatur nicht darauf, aber bei der Einwirkung in höherer Temperatur bildet sich Chlorschwefel und Eisenchlorid. Wasserdampf verwandelt es allmälig in der Glühhitze in Oxyduloxyd. Salzsäure oder verdünnte Schwefelsäure geben damit, unter Entwickelung von Schwefelwasserstoffgas, Eisenchlorür

und schwefelsaures Eisenoxydul: FeS und HCl geben HS und FeCl. — FeS und HO, SO_3 geben HS und FeO, SO_3.

Das Eisensulphuret ist eine Sulphobase. Es schmilzt aber auch mit kohlensauren Alkalien zu schwarzen, krystallinischen, magnetischen Massen zusammen, wahrscheinlich indem sich ein Sulphosalz bildet und ein Theil des Eisens oxydirt wird.

Eisensesquisulphuret. (Anderthalb Schwefeleisen.) Formel: Fe_2S_3. — In 100: Eisen 53,85, Schwefel 46,15. Das dem Eisenoxyde proportionale Sulphuret des Eisens findet sich in der Natur verbunden mit Kupfersulphuret im Kupferkies (Cu_2S, Fe_2S_3), dem bekanntesten Kupfererze. — Man erhält es, nach Berzelius, dadurch, dass man über trocknes oder feuchtes Eisenoxydhydrat bei gewöhnlicher oder doch nur wenig erhöhter Temperatur Schwefelwasserstoffgas leitet, und dadurch, dass man eine neutrale Auflösung von schwefelsaurem Eisenoxyd tropfenweise zu einer Auflösung von Ammonium- oder Kalium-Sulphhydrat setzt.

Im feuchten Zustande wird das Eisensesquisulphuret an der Luft sehr schnell in ein Gemenge von Eisenoxyd und Schwefel verwandelt, aber vollkommen ausgetrocknet hält es sich unverändert. Es ist gelblich grau, wird nicht vom Magnet angezogen, giebt beim Erhitzen Magnetkies, indem $^2/_9$ seines Schwefels entweichen und hinterlässt beim Behandeln mit Salzsäure Bissulphuret, indem Schwefelwasserstoffgas entwickelt wird und Eisenchlorür sich auflöst (Fe_2S_3 und HCl geben FeS_2 und FeCl und HS).

Eisenbissulphuret (Zweifach Schwefeleisen). Formel: FeS_2. In 100: Eisen 46,67, Schwefel 53,33. — Das Eisenbissulphuret ist in der Natur sehr verbreitet. Es findet sich in den ältesten und jüngsten Formationen, derb, eingesprengt (in Steinkohlen, Braunkohlen), nierenförmig, kuglig (in Braunkohlenlagern) und in Krystallen, die zwei verschiedenen Krystallsystemen angehören, ist also dimorph. Das in Würfeln, Pentagonal-Dodecaëdern u. s. w., also in, dem regulären Systeme angehörenden, Krystallen krystallisirte Bissulphuret, wird Schwefelkies oder Eisenkies genannt, das in geraden rhombischen Säulen und in von dieser Form abzuleitenden, also dem 2 und 2gliedrigen Systeme angehörenden Krystallen auftretende Bissulphuret, ist seltener, und hat die Namen Wasserkies, Speerkies, Strahlkies erhalten.

Der Schwefelkies ist vollkommen metallglänzend, hell oder dunkel messinggelb, sehr hart, so dass er am Stahle Funken giebt und früher zu Feuersteinen für die Gewehre benutzt wurde, besitzt ein specif. Gew. von 4,9 bis 5,0 und erleidet, wenn er

nicht im höchst fein zertheilten Zustande sich befindet, an der Luft keine Zersetzung. Der Wasserkies ist ebenfalls metallglänzend, besitzt eine gelbe, sich ins Graue oder Grüne ziehende Farbe, ein etwas geringeres specif. Gew. als der Schwefelkies (4,6 bis 4,8), und zerfällt meist sehr schnell an der Luft, wie Berzelius annimmt, in Folge einer Beimengung von Eisensulphuret, welches durch das Bissulphuret, mit dem es eine galvanische Kette bildet, zur raschen Verwitterung, das heifst zur raschen Oxydation veranlasst, die Theile des Minerals auseinander treibt.

Nach Berzelius kann das Bissulphuret auf folgenden Wegen erhalten werden. Man mengt, auf trocknem Wege bereitetes, Sulphuret mit der Hälfte seines Gewichtes Schwefel und erhitzt in einer Retorte, bis der Ueberschuss von Schwefel abdestillirt ist, wobei indess die Temperatur nicht bis zur Glühhitze gesteigert werden darf. Es bleibt ein voluminöses, gelbliches metallglänzendes Pulver zurück, welches das Bissulphuret ist. — Man erhitzt Eisenoxyd, Eisenoxydhydrat, Eisenoxyduloxyd oder kohlensaures Eisenoxydul unter Schwefelwasserstoffgas bei einer Temperatur, die zwischen 100° C. und der Glühhitze liegt. Anfangs entsteht eine niedrigere Schwefelungsstufe, indem schweflige Säure und Wasser entweichen, diese verwandelt sich dann, indem sie aus dem Schwefelwasserstoff Wasserstoff frei macht, in das Bissulphuret. Wandte man bei diesem Processe natürlich vorkommende Krystalle der Eisenoxyde und des kohlensauren Eisenoxyduls an, so behält das entstandene Eisenbissulphuret die Krystallgestalt bei, es entstehen also auf diese Weise Afterkrystalle des Eisenbissulphurets.

Wenn man ein inniges Gemenge aus Eisenoxyd, Salmiak und Schwefel längere Zeit in der Temperatur erhält, bei welcher eben der Salmiak verdampft, so finden sich im Rückstande messinggelbe Octaëder und Würfel des Bissulphurets, die durch Abschlämmen rein erhalten werden können (Wöhler).

Organische Substanzen, welche unter Wasser liegen, worin Eisensalze und Schwefelsäure-Salze vorkommen, veranlassen durch Entziehung von Sauerstoff, der zur Oxydation des Kohlenstoffs verwandt wird, die Bildung von Schwefelkies oder Wasserkies, der dann oft in der Gestalt der organischen Substanz auftritt (Pseudomorphose). Dies ist der Ursprung des in der jüngern Formation, so z. B. in den Braunkohlen und im Alaunschiefer, vorkommenden Schwefelkieses oder Wasserkieses, der oft die Gestalt von Wurzeln, Früchten u. s. w. besitzt. Auf der Insel

Bornholm ergiefst sich eine Eisenquelle in eine kleine Bucht der See, wo eine grofse Menge von *Fucus vesiculosus* beständig an die Küste geworfen wird. Alle Geschiebe auf dem Grunde des Meeres sind überzogen mit einer schön gelben Rinde von Eisenkies, welcher sich unverändert erhält, so lange er von dem Meereswasser bedeckt ist, aber, der Luft ausgesetzt, bald in schwefelsaures Eisenoxyd sich verwandelt (siehe die interessante Abhandlung von Forchhammer, über den Einfluss der fucusartigen Pflanzen auf die Formation der Erde etc. Journ. f. pract. Chem. 36. 385).

Das Eisenbissulphuret wird nicht vom Magnete angezogen, verdünnte Säuren wirken nicht auf dasselbe, concentrirte Salzsäure giebt damit, unter Abscheidung von Schwefel, Schwefelwasserstoffgas und Eisenchlorür; concentrirte Salpetersäure und Königswasser oxydiren das Eisen und theilweis oder vollständig auch den Schwefel. Beim Erhitzen in bedeckten Tiegeln giebt es einen Theil seines Schwefels aus und hinterlässt Magnetkies (siehe diesen); das natürliche kann deshalb zur Gewinnung des Schwefels benutzt werden (II. 1. 241). Beim Erhitzen an der Luft, beim Rösten desselben, entweichen schweflige Säure und Schwefeldampf und es entsteht eine niedrige Schwefelungsstufe, oder bei fortgesetztem Rösten Eisenoxyd. Man benutzt die beim Rösten des Schwefelkieses oder der Schwefelkies enthaltenden Erze entweichende schweflige Säure in neuerer Zeit zur Darstellung der Schwefelsäure, so z. B. auf der Okerhütte bei Goslar am Harze. Das beim Rösten des Schwefelkieses zurückbleibende niedrigere Sulphuret wird auf Eisenvitriol verarbeitet (s. diesen). Der Wasserkies und das in höchst fein zertheiltem Zustande in der Alaunerde enthaltene Eisenbissulphuret wird schon bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft oxydirt, wobei die Temperatur sich leicht bis zur Entzündung erhebt. Der in den Steinkohlen und Braunkohlen häufig vorkommende Schwefelkies kann eine Entzündung derselben veranlassen *).

Magnetkies. Es findet sich im Urgebirge und Uebergangsgebirge ein Sulphuret des Eisens, welches nach allen angestellten Analysen auf 7 Aeq. Eisen 8 Aeq. Schwefel, also in 100 Theilen: 60,5 Eisen, 39,5 Schwefel enthält. Es krystallisirt in sechsseitigen Prismen, ist metallglänzend, speifsgelb bis kupferroth, wird

*) Ich habe hier in Braunschweig den Steinkohlenvorrath einer Runkelrübenzuckerfabrik, welcher sich auf diese Weise entzündet hatte, brennen sehen.

vom Magnete angezogen und ist bisweilen selbst ein Magnet, von welcher Eigenschaft es den Namen Magnetkies erhalten hat. Man muss annehmen, dass dasselbe entweder eine Verbindung des Sulphurets mit dem Bissulphurete oder des Sulphurets mit dem Sesquisulphurete, dass es nämlich entweder 6 FeS, FeS_2 oder 5 FeS, Fe_2S_3 ist. Dasselbe Sulphuret soll, wie schon erwähnt, beim Erhitzen des Bissulphurets im bedeckten Tiegel zurückbleiben und es soll stets entstehen, wenn man Eisen mit Schwefel bei einer Temperatur zusammenbringt, bei welcher die Verbindung in Fluss kommt, so z. B. wenn man auf hellroth oder weifsglühende eiserne Nägel eine hinreichende Menge Schwefel wirft. Wie sich aus der Zusammensetzung ergiebt, löst sich der Magnetkies in Salzsäure mit Zurücklassung von Schwefel, aber hervorgehoben zu werden verdient, dass ihm, nach Schaffgotsch, dieser Schwefel, welcher über ein Aequivalent darin vorkommt, auch durch Kalilauge soll entzogen werden können.

Schwefeleisen zur Entwickelung von Schwefelwasserstoffgas. Von den Schwefelmetallen, welche sich zur Entwickelung des bei analytischen Arbeiten so häufig gebrauchten Schwefelwasserstoffgases eignen, wird das Schwefeleisen am gewöhnlichsten benutzt. Für diesen Zweck wird dasjenige Schwefeleisen das passendste sein, welches eine möglichst gleichförmige, weder zu heftige noch zu langsame Entwickelung eines von Wasserstoffgas wenigstens ziemlich freien Schwefelwasserstoffgases veranlasst. Dass bei bedeutendem Verbrauche des Präparats auch die Kosten der Darstellung beachtet werden müssen, versteht sich von selbst.

Das geschmolzene bronzefarbene Schwefeleisen, welches man durch Aufwerfen von Schwefel auf weifsglühende Nägel erhält (siehe oben), giebt einen äufserst gleichförmigen Strom von Schwefelwasserstoffgas. Obgleich, wie schon erwähnt, dies Präparat dem Magnetkies analog zusammengesetzt sein soll, so habe ich doch niemals einen beachtenswerthen Rückstand von Schwefel beim Behandeln mit Salzsäure oder Schwefelsäure wahrnehmen können. Röbber fand darin 68,5 Eisen und 31,5 Schwefel, was anzeigt, dass es Subsulphuret enthielt (2 FeS, Fe_2S).

Wackenroder empfiehlt das Präparat, welches erhalten wird, wenn man ein Gemenge aus gleichen Theilen Eisenfeilspähnen und Schwefelpulver in einen Tiegel giebt, denselben bedeckt zwischen die todten Kohlen eines Windofens stellt und die Entzündung durch einige glühende Kohlen bewirkt. Nach dem Abbrennen der Kohlen findet sich im Tiegel eine

schwarze gesinterte Masse, aus welcher verdünnte Schwefelsäure einen sehr lebhaften Strom von Schwefelwasserstoffgas entwickelt.

Das auf nassem Wege dargestellte Schwefeleisen Seite 546 giebt nur mit sehr verdünnter Säure nicht zu stürmisch das Schwefelwasserstoffgas aus; man muss daher bei dessen Anwendung sehr verdünnte Säure nehmen und häufig kleine Mengen von Säure nachgiefsen. — Der Rückstand vom Glühen des Schwefelkieses ist ebenfalls zur Entwickelung von Schwefelwasserstoffgas geeignet.

Seleneisen. Leitet man über glühendes Eisen Selendampf, so entsteht, unter Feuerscheinung, ein dunkelgrau-gelbliches metallglänzendes sprödes Seleneisen, welches von Salzsäure unter Entwickelung von Selenwasserstoff gelöst wird, also wahrscheinlich $FeSe$ ist. Dasselbe schmilzt vor dem Löthrohr unter Abgeben von Selen zu einer schwarzen Kugel von Subselenuret. Fein gepulvert, mit Selen gemengt in einer Retorte erhitzt, so lange noch Selen abdestillirt, bleibt eine Verbindung, welche von Salzsäure nicht gelöst wird, also vielleicht $FeSe_2$ ist, welche aber in strengem Feuer Selen entlässt (Berzelius).

Phosphoreisen. Der Phosphor verbindet sich in höherer Temperatur direct mit dem Eisen. Wird phosphorsaures Eisenoxydul mit $\frac{1}{4}$ seines Gewichts Kohlenpulver gemengt, in einem Tiegel im Gebläseofen heftig erhitzt, so resultirt ein sprödes Metallkorn von Phosphoreisen, welches 77 Eisen und 23 Phosphor enthält und daher nach der Formel Fe_4P zusammengesetzt ist. Es wird vom Magnete nicht angezogen, löst sich nicht in Salzsäure und Schwefelsäure, nur schwierig in concentrirter Salpetersäure und in Königswasser auf (Berzelius). Dieselbe Verbindung resultirt, nach Pelletier, wenn man Phosphorglas mit Eisen, oder mit Eisen und Kohle schmilzt. — Nach Wöhler erhält man aus einem Gemische von 4 Thln. Eisenfeilspähnen, 5 Thln. weifsgebrannten Knochen, $2\frac{1}{2}$ Thln feinem Quarzsand und 1 Thl. Kohlenpulver, bei der zum Schmelzen der Schlacke von kieselsaurem Kalke erforderlichen Temperatur, ein sehr hartes und sprödes Phosphoreisen, welches heller als Stahl ist, leichter schmilzt als Roheisen und beim Erkalten bisweilen prismatische Krystalle bildet. — Durch Erhitzen von Schwefelkies (FeS_2) in einem Strome von Phosphorwasserstoffgas stellte H. Rose eine schwarze pulverförmige Verbindung des Eisens mit Phosphor dar, welche 56 Eisen, 45 Phosphor enthielt, daher der Formel Fe_3P_2 entsprach,

von Salpetersäure und Königswasser, nicht aber von Salzsäure gelöst wurde.

Das aus Raseneisenstein etc. (Seite 470) erblasene Roheisen enthält oft beträchtliche Mengen von Phosphoreisen; geringere Mengen desselben finden sich auch nicht selten in dem Roheisen aus anderen Erzen. Das Roheisen erscheint bei einem nicht zu geringen Gehalte an Phosphor gewöhnlich weifs. Beim Behandeln eines, Phosphoreisen enthaltenden Roheisens mit Salzsäure, bleibt das Phosphoreisen zum gröfsten Theil ungelöst zurück. Dass selbst ein geringer Gehalt an Phosphoreisen das Schmiedeeisen kaltbrüchig macht, ist schon Seite 507 besprochen worden.

Kohleneisen. Eine Verbindung des Eisens mit Kohlenstoff nach der Formel: FeC_2 zusammengesetzt, und daher in 100 enthaltend: Eisen 70, Kohlenstoff 30, wird durch Erhitzen von Ammoniumeisencyanür (Ferrocyanammonium) in einer Retorte, wobei anfangs, neben dem Wasser des Salzes, Cyanammonium, zuletzt Stickstoffgas entweicht, als Rückstand erhalten. Erhitzt man dasselbe gegen das Ende des Processes zum Glühen, so zeigt sich schnell vorübergehend die bekannte Erscheinung des Verglimmens. Es ist ein lockeres schwarzes Pulver, welches sich, an der Luft erhitzt, leicht entzündet und wie Zündschwamm verbrennt, wobei sein gleiches Gewicht Eisenoxyd zurückbleibt (Berzelius). — Durch Erhitzen von reinem Berlinerblau erhielt Berzelius ein, dem eben beschriebenen ähnliches Kohleneisen, welches beim Verglimmen von 100 Thln. 108,28 Thle. Eisenoxyd hinterliefs und welches daher nach der Formel Fe_4C_3 zusammengesetzt war.

Ueber die Verbindungen des Eisens mit Kohlenstoff in dem Roheisen, Stahl und Schmiedeeisen ist ausführlich oben gesprochen worden (Seite 478 u. f.). Früher wurde der Graphit für die kohlenstoffreichste Verbindung des Eisens mit Kohlenstoff gehalten.

Boreisen. Die Existenz einer Verbindung des Bors mit Eisen ist noch zweifelhaft.

Kieseleisen. Wird Eisen mit Kieselsäure und Kohle geschmolzen, so resultirt kieselhaltiges Eisen. Ein solches Eisen, welches bei dem Auflösen in Salzsäure 19 Proc. Kieselsäure gab, fand Berzelius weich und so hämmerbar, dass es kalt zu dünnen Blättchen ausgetrieben werden konnte. Dass bei der Reduction des Eisens im Hohofen kieselhaltiges Eisen resultirt, ist oben Seite 476 gesagt worden.

Eisenchlorür. Wasserfrei, Formel: FeCl. — Atomgewicht und Aequivalent: 793,2 oder 63,46. — In 100: Eisen 44,1,

Chlor 55,9. — Wasserhaltig, krystallisirt. Formel: FeCl, 4 HO. Atomgewicht oder Aequivalent: 1243,2 oder 99,46. In 100: Eisenchlorür 63,8, Wasser 36,2. — Man erhält das wasserfreie Eisenchlorür in weifsen kubischen Krystallen, wenn man bei etwas erhöhter Temperatur über Eisendraht getrocknetes Chlorwasserstoffgas leitet. Die Krystalle bedecken den Eisendraht und können in starker Glühhitze sublimirt werden (Berzelius). Nach Liebig und Wöhler tritt das Chlorür unter diesen Umständen in weifsen talkartigen Schuppen auf. — Beim Erhitzen von gleichen Theilen Eisenfeilspähnen und Salmiak, bei möglichst abgehaltenem Luftzutritt, bleibt, nach Verflüchtigung des überschüssigen Salmiaks, Eisenchlorür in Gestalt von silberglänzenden Schuppen zurück.

Zur Darstellung des wasserhaltigen Chlorürs wird Schmiedeeisen (Nägel, Draht, Feilspähne) in Salzsäure gelöst, die Lösung zuletzt mit einem Ueberschuss von Eisen digerirt und gekocht, und siedend heifs in ein Gefäfs filtrirt, welches mit concentrirter Salzsäure ausgespühlt ist. Die beim Erkalten entstandenen bläulichen Krystalle des Eisenchlorürs müssen äufserst schnell zwischen Fliefspapier, in der Sonnenwärme oder bei einer Temperatur von ohngefähr 30° C., getrocknet werden (v. Bonsdorf). Sie enthalten 4 Aeq. Wasser, von denen 2 Aeq. fester als die anderen beiden gebunden sind.

Die durch 24stündige Digestion von 2 Unzen Eisendraht mit 10 Unzen Salzsäure von 1,120 und 5 Unzen Wasser erhaltene, nach dem Filtriren mit 10 Tropfen Salzsäure vermischte Eisenchlorürlösung von 1,25 bis 1,255 specifischem Gewichte ist nach der Pharmacopoea borussica als *Liquor ferri chlorati* (*Liquor ferri muriatici oxydulati*) officinell. Wird die Lösung bis zur Entstehung einer Salzhaut eingedampft und dann der Rückstand im Wasserbade (bei 50° bis 60° C) eingetrocknet, so erhält man ein grünlich weifses Pulver, welches das *Ferrum chloratum (Ferrum muriaticum oxydulatum)* der genannten Pharmacopoe darstellt.

Das Eisenchlorür ist in Wasser und Weingeist sehr leicht löslich, selbst zerfliefslich. Unter Zutritt der Luft erhitzt giebt es Chlorid aus, mit Zurücklassung von Oxyd (siehe Eisenchlorid). Die wässrige Lösung verhält sich wie eine Eisenoxydullösung, sie lässt an der Luft ein basisches Eisenchlorür fallen und wird theilweise zu einer Chloridlösung. Stickstoffoxydgas wird von ihr wie von einer Eisenvitriollösung unter Dunkelfärbung absorbirt.

Die Lösung in Weingeist ist die *Tinctura ferri muratici oxydulati* der Officinen.

Das officinelle Eisenchlorür darf beim Behandeln mit Wasser keinen sehr bedeutenden Rückstand hinterlassen (ein geringer Rückstand von basischem Salze bleibt immer); die erhaltene Lösung muss durch kohlensaures Natron grünlich weifs gefällt werden und darf nicht mit Chlorbarium einen Niederschlag geben (Eisenvitriol). Die *Tinctura ferri muriatici oxydulati* muss nur wenig gefärbt sein und durch kohlensaures Natron ebenfalls grünlich gefällt werden. Die Prüfung beider Präparate auf Kupfer etc. ist wie die Prüfung der übrigen Eisenpräparate auszuführen (Seite 509).

Mit Chlorkalium und Chlorammonium bildet das Eisenchlorür wasserhaltige, in blaugrünen Krystallen anschiefsende Doppelchlorüre, welche auf 1 Aeq. Eisenchlorür 1 Aeq. des positiven Chlorürs enthalten. Das wasserfreie Chlorür absorbirt Ammoniakgas.

Eisenchlorid. — Formel: Fe_2Cl_3. — Atomgewicht oder Aequivalent: 2029,6 oder 162,35. — In 100: Eisen 34,48, Chlor 65,52. — Das Eisenchlorid wird durch Erhitzen von Eisen in einem Strome von Chlorgas erhalten. Man giebt gewundenen Eisendraht in eine Glasröhre oder in eine tubulirte Retorte, erwärmt mäfsig stark und leitet Chlorgas darüber, welches man, um es zu trocknen, durch concentrirte Schwefelsäure hat gehen lassen. Das, unter beträchtlicher Erhitzung, gebildete Eisenchlorid verflüchtigt sich und setzt sich in dem kältern Theile des Apparats oder in vorgelegten Gläsern oder Ballons in Gestalt metallglänzender, grauschwarzer Flittern an. — Beim Erhitzen des wasserhaltigen Eisenchlorids in Sublimirgefäfsen (Retorten, Kolben, Arzneigläsern) entweichen anfangs Wasser und Salzsäure, und sublimirt sich alsdann das Eisenchlorid in ähnlicher Gestalt, während eine basische Verbindung (eine Verbindung von Chlorid und Oxyd) zurückbleibt. — Auch aus Eisenchlorür kann durch Sublimation Eisenchlorid erhalten werden, wenn bei der Sublimation der atmosphärischen Luft der Zutritt gestattet ist, wenn die Sublimation also in Gefäfsen mit weiter Mündung ausgeführt wird. Ein Theil des Eisens des Eisenchlorürs wird dabei durch den Sauerstoff der Luft in Eisenoxyd verwandelt, welches zurückbleibt (6 FeCl und 3 O geben 2 Fe_2Cl_3 und Fe_2O_3).

Das Eisenchlorid stellt metallglänzende Blättchen dar, die mit dunkelrother Farbe durchscheinend sind, und welche sich

leicht verflüchtigen lassen, oder tritt in braunen Krystallen auf. Es zerfliefst durch die Feuchtigkeit der Luft zu einer dunkelbraunen Lösung, welche früher unter dem Namen *Oleum Martis* officinell war, welche jetzt aber, da ihr Gehalt an Eisenchlorid nicht constant sein konnte, durch den *Liquor ferri sesquichlorati (Liquor ferri muriatici oxydati)* ersetzt worden ist (siehe unten). Auch in Alkohol und Aether ist es auflöslich (siehe unten *Spiritus sulphurico aethereus martiatus*). Ammoniakgas wird von demselben absorbirt, das entstandene Eisenchlorid-Ammoniak ist nach H. Rose H_3N, Fe_2Cl_3 und löst sich in Wasser ohne Zersetzung zu erleiden mit rother Farbe auf.

Die Auflösungen von Eisenchlorid, wie man sie häufig zur Darstellung anderer Eisenpräparate und zur Darstellung der Verbindungen des Eisenchlorids mit Wasser benutzt, können auf sehr verschiedenem Wege erhalten werden. — 1) Nach Mohr digerirt man höchst fein pulverisirten Blutstein *(Lapis Hämatites)*, welcher bekanntlich Eisenoxyd ist (Seite 532), mit concentrirter Salzsäure, kocht zuletzt damit, und verdampft die überschüssige Säure. — 2) Man trägt in Salzsäure: Schmiedeeisen (eiserne Nägel, Draht, Feilspähne), so lange es sich darin noch löst, giebt zuletzt noch einen Ueberschuss davon hinzu, womit man digerirt, decanthirt dann die Lösung von Eisenchlorür oder filtrirt sie, und leitet gewaschenes Chlorgas so lange hindurch, bis die Lösung nach Chlor riecht und mit Alkalien einen braunen Niederschlag giebt, das heifst, bis das Chlorür in Chlorid umgewandelt ist. — Oder man trägt in ein bestimmtes Gewicht Salzsäure Eisen auf angegebene Weise ein, giebt der erhaltenen Lösung von Eisenchlorür die Hälfte des zur Auflösung angewandten Gewichts Salzsäure hinzu und bewirkt die Umwandlung in Chlorid mittelst Salpetersäure auf öfter angegebene Weise, wobei man sich vor einem Uebersteigen der Flüssigkeit sehr zu hüten hat. Soll die Lösung zur Fällung von Eisenoxydhydrat, überhaupt für Zwecke benutzt werden, wo das Vorkommen von Kali in derselben ohne Nachtheil ist, so lässt sich die Umwandlung des Chlorürs in Chlorid anstatt durch Salpetersäure oder Chlorgas sehr bequem durch einen Zusatz von chlorsaurem Kali bewerkstelligen. Dass man in den meisten Fällen zur Darstellung dieser Eisenchloridauflösungen rohe Salzsäure nehmen kann, braucht wohl kaum erwähnt zu werden.

Der *Liquor ferri sesquichlorati* der Preufsischen Pharmacopoe ist eine Eisenchloridlösung von bestimmter Concentration. Zur

Bereitung desselben werden 12 Unzen *Liquor ferri chlorati* (siehe Eisenchlorür) mit 3 Unzen Salzsäure (von 1,12 specifischem Gewicht) vermischt; das Gemisch erwärmt, die Umwandlung des Chlorürs in Chlorid durch Zusatz von $3\frac{1}{2}$ Unzen oder der erforderlichen Menge Salpetersäure (von 1,2 specifischem Gewichte) bewerkstelligt und hierauf die Flüssigkeit in gelinder Wärme verdampft, bis der Rückstand beim Erkalten erstarrt. Dieser wird nun in 6 Unzen Wasser mit Hülfe von Wärme und Salzsäure gelöst, die Lösung auf 6 Unzen verdampft und mit $1\frac{1}{2}$ Unzen oder soviel Wasser verdünnt, dass das specifische Gewicht derselben 1,535 bis 1,540 beträgt. Das Präparat muss frei sein von Eisenchlorür und Salpetersäure. Alkalien müssen darin einen reinen braunen Niederschlag hervorbringen; in der davon abfiltrirten Flüssigkeit kann die Salpetersäure wie II. 1. Seite 138 gelehrt erkannt werden.

Es sind mehrere krystallisirte Verbindungen des Eisenchlorids mit Wasser bekannt. Wenn man eine auf beschriebene Weise bereitete Auflösung von Eisenchlorid bei gelinder Wärme, z. B. im Wasserbade, verdampft, so tritt ein Punkt ein, wo sie, nach dem Erkalten, zu einer gelben wavellitähnlich strahlig krystallisirten Masse erstarrt, welche nach der Formel: $Fe_2Cl_3 + 12$ aq. zusammengesetzt ist und also in 100 Theilen: Eisen 20,7, Chlor 39,3, Wasser 40 enthält. Dieselbe schmilzt leicht, erstarrt wieder bei $+ 28^0$ C. und zieht aus der Luft langsam Feuchtigkeit an. Wird diese krystallinische Masse unter eine Glocke neben Schwefelsäurehydrat gebracht, so zerfliefst sie durch Abgeben von Wasser und in der dicken Flüssigkeit bilden sich grofse rothe Krystalle einer Verbindung: $Fe_2Cl_3 + 5$ aq., welche darnach in 100 Theilen: Eisen 27, Chlor 51,3, Wasser 21,7 enthält. Schneller erhält man diese Verbindung, wenn man die Eisenchloridlösung, oder die gelbe Verbindung, in der Wärme so weit verdampft, als es ohne Zersetzung geschehen kann, und sie dann an einem trocknen warmen Orte lange Zeit stehen lässt (Fritzsche). Stellt man die stark eingedampfte Lösung, mit einer Glocke lose bedeckt, in den Keller, so verwandelt sich dieselbe, in kürzerer oder längerer Zeit, unter Anziehung von Wasser, in eine krystallinische Masse der gelben Verbindung mit 12 Aeq. Wasser (Mohr). Hiernach scheint zwischen der Verbindung des Eisenchlorids mit 5 Aeq. Wasser und der mit 12 Aeq. Wasser keine andere starre Verbindung zu liegen.

Wenn man, nach Wittstein, eine aus einer gewogenen Menge Eisen dargestellte Chloridlösung in einer tarirten Porzellan-

schale, unter beständigem Umrühren, so weit eingedampft, bis der Inhalt der Schale das Vierfache vom Gewichte des Eisens beträgt und eine herausgenommene Probe beim Kaltwerden erstarrt und wenn man dann die Schale an einen kühlen Ort auf einen Teller stellt, diesen mit einer Glasglocke bedeckt, deren Rand mit Talg bestrichen ist, so verwandelt sich die syrupdicke Lösung, nach einigen Tagen, vollständig in eine trockne krystallinische, aus kleinen rhombischen Tafeln bestehende, Masse, die, nach Wittstein, 6 Aeq. Wasser (25 Proc.) enthält. Denselben Wassergehalt sollen auch, nach der Badenschen Pharmacopoe, die orangefarbenen prismatischen Krystalle haben, welche durch Abdampfen der Eisenchloridlösung im Wasserbade bis zur Syrupsconsistenz und Hinstellen des bedeckten Gefäfses an einen warmen Ort resultiren. Gobley fand aber, in Uebereinstimmung mit Fritzsche und Mohr, in der durch Eindampfen der Chloridlösung im Wasserbade bis zum Erstarrungspunkte erhaltenen krystallinischen Masse nur 5 Aeq. Wasser.

Wird die wässrige Auflösung von Eisenchlorid in höherer Temperatur eingedampft, so entweicht Salzsäure und es setzt sich Eisenoxyd oder ein basisches Chlorid ab, erhitzt man den trocknen Rückstand stärker, so sublimirt sich Eisenchlorid (siehe oben). Eine concentrirte wässerige Auflösung von Eisenchlorid kann nach Phillips 4 Aeq. frisch gefällten Eisenoxydhydrats auflösen und wird dadurch dunkelroth undurchsichtig.

Alkohol löst das wasserhaltige Eisenchlorid wie das wasserfreie auf, Aether löst aus demselben das Chlorid unter Abscheidung des Wassers, und schüttelt man eine wässrige Auflösung von Eisenchlorid mit Aether, so entzieht dieser derselben das Eisenchlorid und schwimmt gelb gefärbt über der wässrigen Flüssigkeit. Vermischt man die ätherische Lösung von Eisenchlorid mit Weingeist, und setzt man das Gemisch in kleinen Gläsern dem Sonnenlichte aus, so verliert es die gelbe Farbe, indem Eisenchlorür und Producte der Einwirkung von Chlor auf Aether und Alkohol entstehen. Dies Präparat ist unter dem Namen *Spiritus sulphurico aethereus martiatus, Liquor anodynus martiatus, Tinctura tonica nervina Bestuchefii* officinell, und man hat sich bei Anfertigung desselben an die von der Pharmacopoe vergeschriebenen Verhältnisse zu halten. Die *Pharmacopoea borussica*, welche das Präparat *Spiritus ferri chlorati aethereus* nennt, lässt zur Darstellung desselben 2 Drachmen *Liquor ferri sesquichlorati* mit 4 Unzen *Spiritus aethereus (Liquor anodynus Hoffm.* aus 1 Thl.

Aether und 3 Thln. *Spiritus Vini rectificatissimus)* mischen und das Gemisch bleichen. Die Art und Weise der Aufbewahrung und die Eigenschaften des Präparats müssen der Vorschrift der Pharmacopoe entsprechen. Die meisten Pharmacopoeen verlangen es farblos, chlorürhaltig, es muss dann so aufbewahrt werden, dass es vom Sonnenlichte getroffen werden kann, und Alkalien müssen dann einen grünlichen Niederschlag darin hervorbringen. Die *Pharmacopoea borussica* lässt das Präparat an einem nicht sonnigen Orte aufbewahren, damit es eine gelbliche Färbung erhalte.

Ammonium-Eisenchlorid. Durch Auflösen von Salmiak in einer concentrirten Auflösung von Eisenchlorid und Stehenlassen der Flüssigkeit unter einer Glocke neben Schwefelsäure erhielt Fritzsche granatrothe hemiprismatische Krystalle, welche nach der Formel: $2\,AmCl,\ Fe_2Cl_3 + 3\,aq.$ zusammengesetzt waren. Sie wurden durch Wasser leicht zersetzt. Minder leicht zersetzbare und analog zusammengesetzte Krystalle wurden auch mit Chlorkalium erhalten.

Wenn man zu einer Auflösung von Salmiak Eisenchloridlösung setzt und die Flüssigkeit zur Krystallisation verdampft, so schiefsen kubische orangefarbene Krystalle an, die aus Salmiak bestehen, der durch sehr wechselnde Mengen von Eisenchlorid gefärbt ist. Solche Krystalle sind, nach einigen Pharmacopoeen, der Eisensalmiak, *Ammonium muriaticum martiatum* der Officinen. Sie müssen genau nach der Vorschrift der Pharmacopoe bereitet werden, damit sie, soviel es angeht, von gleicher Beschaffenheit resultiren. Zwei so nach der Sächsischen Pharmacopoe (und der 5. Ausgabe der Preufsischen Pharmocopoe) dargestellte Proben der Krystalle enthielten 2,5 Proc. Eisenchlorid (Röbber); die nach der Badenschen Pharmacopoe bereiteten Krystalle sollen 5,1 Proc. Eisenchlorid enthalten. Zweckmäfsiger lassen andere Pharmacopoeen den Eisensalmiak durch Vermischen einer Auflösung von Salmiak und Eisenchlorid in bestimmten Gewichtsverhältnissen und Eindampfen der Flüssigkeit zur Trockne darstellen. Nach der Preufsischen Pharmacopoe z. B. sind 6 Unzen Salmiak in 12 Unzen Wasser zu lösen, der Lösung 1 Unze *Liquor ferri sesquichlorati* hinzuzufügen und bei 60 bis 70° C. im Dampfbade unter Umrühren zur Trockne zu bringen. Das Präparat *(Ammoniacum hydrochloratum ferratum)* stellt dann ein orangegelbes Pulver dar, 7,4 Proc. Eisenchlorid enthaltend. In früherer Zeit wurde zur Darstellung des Eisensalmiaks ein Gemisch aus Salmiak und Eisenfeilspähnen oder Eisenoxyd (Blutstein der Subli-

mation unterworfen. Anfangs sublimirt aus dieser Masse fast reiner Salmiak, später sublimirt unter Entwickelung von Ammoniak und Wasserstoff oder Wasser, ein, Eisenchlorid in immer steigender Menge enthaltender Salmiak; das Sublimat (*Flores Salis Ammoniaci martiales*) besteht daher aus Rinden, welche aufsen weifs, nach innen zu immer dunkler gelb oder braungelb sind, und welche daher zerrieben werden müssen. —

Die Prüfung des Eisensalmiaks ergiebt sich aus der Prüfung des Salmiaks und des *Liquor ferri muriatici oxydati.* Er muss genau nach der Vorschrift der Landespharmacopoe angefertigt sein.

Eisenbromür: FeBr und Eisenbromid: Fe_2Br_3 sind den proportionalen Chlorverbindungen ähnlich und im Allgemeinen wie diese zu erhalten. Behandelt man Eisenfeilspähne mit Brom und Wasser, so resultirt eine Bromürlösung, wenn das Eisen in Ueberschuss vorhanden ist, eine Bromidlösung, wenn das Brom in Ueberschuss zugegen ist. Die letzere lässt beim Verdampfen ein basisches Salz fallen, indem Bromwasserstoffsäure entweicht.

Eisenjodür: FeJ. — In 100 Thln.: Eisen 18,08, Jod 81,92. — 1 Thl. Jod giebt 1,22 Thle: Eisenjodür. — 1 Thl. Eisen giebt 5,530 Thle. Eisenjodür. — Schon beim Zusammenreiben von Jod und Eisenfeilspähnen entsteht unter starker Erhitzung eine braune Verbindung beider Körper. — Digerirt man Eisenfeilspähne mit Jod und Wasser, bei Ueberschuss jener, so erhält man eine farblose oder bläulich grüne Auflösung von Eisenjodür, welche zur Bereitung des Jodkaliums benutzt wird (II. 2. 57.). Sie wird beim Verdampfen äufserst leicht zersetzt, unter Ausscheidung von Eisenoxydhydrat, und es ist deshalb schwierig, Krystalle von wasserhaltigen Jodür daraus zu erhalten. Am besten wird noch der Zersetzung vorgebeugt, wenn während des Verdampfens Eisendraht in der Lösung vorhanden ist.

In neuerer Zeit ist das Eisenjodür ein beliebtes Heilmittel geworden und die Aerzte legen besondern Werth darauf, dass dasselbe frei von Jodid sei. Reibt man 8 Gran Jod mit Wasser und 2 Gran Eisenfeilspähne zusammen, so entsteht eine Lösung von 10 Gran Eisenjodür, welche beliebig mit Wasser verdünnt werden kann und, wie man sieht, leicht zu erneuern ist. Nach den Erfahrungen mehrer Chemiker und Pharmaceuten ist der Zucker das beste Mittel, die Bildung des Eisenjodids aus dem Eisenjodür für einige Zeit zu verhindern. Die eben erwähnte Lösung kann daher durch gepulverten Zucker oder durch *Syrupus simplex* haltbarer gemacht werden.

Die Preufsische Pharmacopoe lässt ein *Ferrum jodatum saccharatum* auf folgende Weise bereiten. Man übergiefst 1 Drachme Eisenfeile mit 5 Drachmen Wasser, setzt $\frac{1}{2}$ Unze Jod hinzu und digerirt bis eine grünliche Lösung entstanden. Diese wird schnell filtrirt, mit $1\frac{1}{2}$ Unze gepulverten Milchzucker vermischt und im Wasserbade bei 40 bis 50°C. verdampft, bis eine zähe Masse entstanden, die man nach Zusatz von 1 Unze Milchzucker in ein gelblichweifses Pulver verwandelt, das in einem gut zu verschliefsenden Gefäfse aufzubewahren ist. 6 Gran desselben enthalten 1 Gran Jod.

Von einer Auflösung des Eisenjodürs wird Jod aufgelöst. Die dunkelgefärbte Lösung enthält je nach der Menge des angewandten Jods entweder Jodür-Jodid oder Jodid (II. 2. 58.).

Eisenfluorür: FeFl. — Beim Auflösen von Eisen in Fluorwasserstoffsäure scheiden sich, in dem Maafse, als die Säure neutralisirt wird, kleine weifse Krystalle von wasserhaltigem Fluorür aus. Dieselben färben sich an der Luft gelb, lösen sich nur wenig in Wasser und lassen sich durch vorsichtiges Trocknen vom Wasser befreien. Mit Fluorkalium giebt das Eisenfluorür ein lösliches Doppel-Salz: KaFl, FeFl, das beim Abdampfen der Lösung in körnigen Krystallen anschiefst (Berzelius).

Eisenfluorid: Fe_2Fl_3. — Die Verbindung entsteht beim Auflösen von Eisenoxydhydrat in Fluorwasserstoffsäure. Die Auflösung, welche farblos ist, giebt beim Abdampfen ein fleischrothes krystallinisches Salz, das sich langsam vollständig wieder in Wasser löst. Ammoniak fällt aus der Lösung ein gelbes basisches Salz. — Mit Fluorkalium giebt das Eisenfluorid zwei farblose, aus der siedend heifsen Lösung in kleinen Krystallen sich ausscheidende Doppelsalze, nämlich $3\,KaFl + Fe_2Fl_3$ und $2\,KaFl + Fe_2Fl_3$. Jenes wird erhalten, wenn man die Lösung des Eisenfluorids in die Lösung des Fluorkaliums tröpfelt, dieses wenn man umgekehrt operirt (Berzelius).

Kieseleisenfluorür: $3\,FeFl + 2\,SiFl_3$. — Das Salz bildet sich beim Auflösen von Eisenfeilspähnen in Kieselfluorwasserstoffsäure. Die Auflösung giebt beim Eindampfen in einem flachen Gefäfse aus Eisen, wegen der Leichtlöslichkeit des Salzes, nur schwierig blaugrüne Krystalle (Berzelius).

Kieseleisenfluorid: $3\,Fe_2Fl_3 + 2\,SiFl_3$. — Die Verbindung entsteht beim Auflösen von Eisenoxydhydrat in Kieselfluorwasserstoffsäure. Die schwach gelbliche Lösung giebt beim Ver-

dampfen ein Gelée, das zu einer fleischrothen gummigen Masse eintrocknet (Berzelius).

Eisen und Cyan. Das Eisencyanür: FeCy und das Eisencyanid: Fe_2Cy_3 hat man im isolirten Zustande, vollkommen rein, noch nicht darstellen können. Beide sind von grofsem Interesse wegen der Verbindungen, welche dieselben mit anderen Cyanüren und mit einander bilden (Verbindungen vom Typus des gelben und rothen Blutlaugensalzes). Um die Betrachtung der Eisensalze hier nicht zu unterbrechen, sollen sie am Schlusse des Kapitels vom Eisen abgehandelt werden.

Eisenrhodanür (Eisensulphocyanür): FeRh oder FeC_2NS_2. — Die Verbindung wird erhalten durch Auflösen von Eisen in Rhodanwasserstoffsäure (Schwefelblausäure II. 1. S. 620) und durch wechselseitige Zersetzung der Auflösungen von schwefelsaurem Eisenoxydul und Rhodanbarium (II. 2. S. 233). Die Auflösung ist farblos oder schwach bläulich grün und verhält sich wie eine Eisenoxydullösung. An der Luft röthet sie sich bald, in Folge der Bildung von Rhodanid, und beim Abdampfen unter Zutritt der Luft wird sie, unter Ausscheidung von Eisenoxyd, vollständig zersetzt (siehe Eisenrhodanid).

Eisenrhodanid (Eisensulphocyanid): Fe_2Rh_3 oder $Fe_2(C_2NS_2)_3$. — Es ist bekannt, das Eisenoxydlösungen durch eine Auflösung von Rhodankalium (Sulphocyankalium) intensiv roth gefärbt werden, was man als Erkennungsmittel, selbst der geringsten Spuren von Eisen, benutzt. Die Färbung rührt her von der Bildung von Eisenrhodanid. Man erhält eine Auflösung des Rhodanids durch Behandeln von frisch gefälltem Eisenoxydhydrat mit wässriger Rhodanwasserstoffsäure. Beim Erhitzen dieser Auflösung und beim Verdampfen in der Wärme, findet eine bemerkenswerthe Veränderung derselben statt. Es wird Wasser zerlegt; der Sauerstoff desselben oxydirt den Schwefel eines Theils Rhodans zu Schwefelsäure, der Wasserstoff tritt theils an das dadurch frei gewordene Cyan, damit Cyanwasserstoffsäure bildend, theils an einen Theil des Rhodans, damit Rhodanwasserstoffsäure gebend, so dass Eisenrhodanür zurückbleibt. Die erhitzte Lösung enthält also Eisenrhodanür, Schwefelsäure, freie Rhodanwasserstoffsäure und Cyanwasserstoffsäure. Durch Eindampfen, Auflösen des Rückstandes, Wiedereindampfen etc. kann eine vollkommen farblose Flüssigkeit erhalten werden. Die Ausscheidung von Eisenoxyd ist wahrscheinlich Folge der zersetzenden Einwirkung des Sauerstoffs der Luft (Meitzendorf).

Eisenmellanür und Eisenmellanid werden bei wechselseitiger Zersetzung von Mellankalium und resp. Eisenoxydul- oder Eisenoxyd-Lösungen als Niederschläge erhalten. Das erstere ist weifs, das letztere ist dunkelgelb (Liebig).

Schwefelsaures Eisenoxydul. Wasserfrei, Formel: FeO, SO_3. — Atomgewicht oder Aequivalent: 950 oder 76. In 100: Eisenoxydul 47,4, Schwefelsäure 52,6. — Krystallisirt, Eisenvitriol, Formel: $FeO, SO_3 + HO + 6$ aq. — Atomgewicht oder Aequivalent: 1737,5 oder 139. — In 100: Schwefelsaures Eisenoxydul 54,67, Wasser 45,33. — Man erhält Eisenvitriol durch Auflösen von Eisen in mäfsig verdünnter Schwefelsäure unter Anwendung von Wärme, Filtriren der heifsen Lösung und Hinstellen zur Krystallisation

(HO, SO_3 und Fe und x Aq. geben $FeO, SO_3 + 7$ aq. und H).

Um ein von Oxyd freies und möglichst wenig zur höhern Oxydation geneigtes Präparat zu erhalten, muss auf folgende Weise operirt werden. Man trägt in die mit 4 bis 5 Thln. Wasser verdünnte Schwefelsäure, die sich in einem Kolben befindet, eiserne Nägel oder Feilspähne, nach und nach, in solcher Menge ein, dass selbst bei erhöhter, zuletzt bis zum Sieden gesteigerter Temperatur nichts mehr davon aufgelöst wird, und dass noch ein Ueberschuss derselben vorhanden ist; oder man übergiefst Eisenfeilspähne in einem Kolben mit Wasser und fügt in kleinen Quantitäten nach und nach Schwefelsäure hinzu, aber nicht völlig so viel, dass alles Eisen aufgelöst wird, und erhitzt dann zum Sieden. Die entstandene möglichst neutrale Auflösung von Eisenvitriol wird siedend heifs in ein passendes Gefäfs filtrirt, das man zuvor mit etwas concentrirter Schwefelsäure ausgespühlt hat, und zur Krystallisation an einen kühlen Ort gestellt. Die von der Mutterlauge durch Decanthiren getrennten, mit Wasser und zuletzt mit Weingeist abgespühlten Krystalle sind möglichst schnell in der Sonnenwärme oder bei einer Temperatur von ohngefähr 30° C. auf Fliefspapier gelegt, sorgfältig zu trocknen und in gut verschlossenen Gefäfsen an einem trocknen Orte aufzubewahren (v. Bonsdorf). Wenn man die erhaltenen Krystalle zerreibt und das Pulver zwischen Fliefspapier, Leinen oder Tuch stark auspresst, so erhält man ein Präparat, welches sehr wenig Neigung zeigt, sich durch Oxydation zu verändern (Graham).

Wird die auf oben beschriebene Weise bereitete Auflösung von Eisenvitriol noch warm, nämlich ehe sich Krystalle in derselben zu bilden anfangen, mit Weingeist vermischt, so lange dadurch

noch eine Fällung entsteht, und tüchtig durchgerührt, so erhält man das Salz in Gestalt eines krystallinischen Pulvers, welches, nachdem es auf einem Filter gesammelt, mit Weingeist abgewaschen und auf Fliefspapier ausgebreitet, an trockner Luft so lange getrocknet ist, bis es nicht mehr nach Weingeist riecht, weifs, ins Bläuliche sich ziehend, ist, und welches nicht die mindeste Tendenz zeigt, sich, selbst in nur mäfsig trockner Luft, höher zu oxydiren, daher zur Prüfung des Chlorkalks und Braunsteins (Seite 269 und 448) überhaupt in allen Fällen zu benutzen ist, wo ein Gehalt an Eisenoxyd wesentlichen Nachtheil bringt. —

Aus dem in den Handel kommenden, im Grofsen bereiteten, Eisenvitriol (siehe unten) erhält man, wenn derselbe frei von Zinkoxyd ist, durch Auflösen in Wasser, Kochen der Lösung mit Eisen, — wodurch das vorhandene Eisenoxyd zu Eisenoxydul desoxydirt und eine etwaige Verunreinigung mit Kupferoxyd entfernt wird, — Filtriren der siedenden Lösung und Hinstellen zur Krystallisation, ebenfalls einen, wenigstens ziemlich reinen und für manche Anwendungen brauchbaren Eisenvitriol. — Als Nebenproduct wird Eisenvitriol bei der Bereitung von Wasserstoffgas und von Schwefelwasserstoffgas mittelst Eisen, Schwefeleisen und Schwefelsäure gewonnen.

Die ausgedehnte Anwendung, welche der Eisenvitriol in der Färbekunst erleidet, ist Ursache, dass derselbe fabrikmäfsig dargestellt wird. Das Material für diese Darstellung ist das in der Natur so häufig vorkommende Eisenbissulphuret. Es ist schon früher angeführt worden, dass manche Arten des in der Natur vorkommenden Eisenbissulphurets, so namentlich manche Wasserkiese, der in den Steinkohlen und Braunkohlen und in der sogenannten Alaunerde in höchst fein zertheiltem Zustande befindliche Schwefelkies und auch häufig die in den Braunkohlenlagern sich findenden Schwefelkieskugeln und Schwefelkiesnieren an der Luft verwittern, das heifst oxydirt werden (Seite 434 und 549). Ob diese Verwitterung in allen Fällen das gleichzeitige Vorhandensein von Sulphuret (FeS) oder Magnetkies anzeigt, wie Einige glauben, ist wohl noch nicht mit Sicherheit entschieden, wenigstens ist gewiss, dass gleichzeitig auch ein Theil des Bissulphurets oxydirt wird, indem die verwitterte Masse neben Eisenvitriol auch freie Schwefelsäure enthält, wie bei der Alaunfabrikation und Alaunerde Seite 334 erwähnt worden ist*). Man macht aus dem zum Ver-

*) Es ist bemerkenswerth, dass das zur Entwickelung von Schwefelwasser-

wittern geneigten Schwefelkiesen oder Wasserkiesen, unter freiem Himmel, auf einer durch fest gestampften Thon wasserdicht gemachten etwas abschüssigen Sohle (Bühne), Haufen und begiefst diese von Zeit zu Zeit mit Wasser, wenn sie nicht durch Regen hinreichend feucht erhalten werden. Der Oxydationsprocess schreitet mehr oder weniger rasch vor, oft so rasch, dass die frei werdende Wärme eine beträchtliche Erhitzung, ja selbst eine Entzündung bewirken kann. Wenn eine beträchtliche Menge von schwefelsaurem Eisenoxydul durch Oxydation gebildet ist, was man an dem Effloresciren des Salzes erkennt, so laugt man die Haufen durch Uebergiefsen mit Wasser aus. Die Lauge fliefst dabei in einen an dem Abhange der Bühne in die Erde gegrabenen Behälter (Sumpf), in welchem sich auch die aus dem Regenwasser, oder dem während des Verwitterns aufgegossenem Wasser, entstandene Lauge ansammelt, die man immer wieder aufgiefst, wenn sie nicht etwa zu concentrirt sein sollte. Theils um die in der Lauge enthaltene freie Schwefelsäure zu sättigen, theils um vorhandenes Eisenoxyd zu Oxydul zu desoxydiren, legt man in die Laugensümpfe altes Eisen.

Die erhaltene schwache Rohlauge wird nun in Pfannen durch Eindampfen concentrirt (das Rohsieden), wobei man ebenfalls, theils um die etwa noch vorhandene freie Säure zu sättigen, theils um die Bildung von basischem Oxydsalz zu verhindern oder doch zu vermindern, Eisen in dieselbe legt. Die durch das Rohsieden concentrirte Lauge lässt man heifs in Sümpfe fliefsen, woselbst sie einen gelben Bodensatz von basisch schwefelsaurem Eisenoxyd und Gyps absetzt, von welchem sie klar abgelassen und dann in Pfannen bis zum Krystallisationspunkte eingedampft wird (das Gahrsieden). Nachdem die krystallisationsfähige Lauge, wenn sie trübe sein sollte, durch mehrstündiges ruhiges Stehen geklärt ist, bringt man dieselbe in die hölzernen Krystallisationsgefäfse, in denen sich die Krystalle theils an die Wände, theils an eingehängte Holzstäbe oder Strohhalme ansetzen. Die erhaltene Mutterlauge kann beim Versieden wieder zugesetzt werden, indem sich das schwefelsaure Eisenoxyd, welches dieselbe enthält, durch metallisches Eisen wieder zu schwefelsaurem Eisenoxydul desoxydiren lässt.

stoffgas benutzte geschmolzene Schwefeleisen, welches doch im Wesentlichen FeS ist, keine Neigung zeigt, sich in Eisenvitriol umzuändern, wenn es pulverisirt und angefeuchtet der Luft ausgesetzt wird.

Unter Umständen, nämlich dann, wenn der Schwefelkies von Thonerde enthaltenden Mineralien begleitet ist, findet sich in der Mutterlauge schwefelsaure Thonerde, und bisweilen ist die Menge derselben so bedeutend, dass man sie mit Vortheil auf Alaun benutzt. Man vermischt dann dieselbe, nachdem der Eisenvitriol, so vollständig als es geschehen kann, durch Krystallisation entfernt ist, in den sogenannten Mehlkästen (Seite 341) mit wohlfeilen passenden Kalisalzen, namentlich mit Seifensiederfluss, welcher Chlorkalium enthält, und reinigt das entstandene Alaunmehl, wie es bei der Alaunfabrikation beschrieben wurde. Sehr häufig ist daher die Gewinnung von Alaun mit der Darstellung des Eisenvitriols verbunden, und dass man bei der Gewinnung des Alauns häufig auch Eisenvitriol erhalten könne, ist schon bei der Alaunfabrikation erwähnt worden.

Der in den älteren Formationen vorkommende Schwefelkies verwittert an der Luft nicht. Um denselben auf Eisenvitriol zu benutzen, muss aus demselben ein niederes Sulphuret dargestellt werden. Man erhitzt den Schwefelkies bei Auschluss der Luft in passenden Apparaten und erhält so Schwefel (II. 1. S. 241), die Rückstände, die Abbrände, oxydiren sich dann an der Luft, wenn sie auf oben beschriebene Weise auf Bühnen bearbeitet werden. Oder man entzieht dem Schwefelkies durch Rösten, das heifst durch Erhitzen unter Luftzutritt, einen Theil des Schwefels. Man bildet aus abwechselnden Lagen von Kies und Brennmaterial Haufen und zündet letzteres an; es verflüchtigen sich schweflige Säure und Schwefel, und es bleibt ein Rückstand, welcher ein Gemenge von niedrigeren Schwefelungsstufen des Eisens und Eisenoxyd ist und welcher beim Anfeuchten schnell verwittert, aus welchem also ebenfalls Eisenvitriol auf oben beschriebene Weise erhalten werden kann. Wird das Erhitzen in passenden Oefen unter Zutritt der Luft vorgenommen, so kann die gebildete schweflige Säure in Bleikammern geleitet und darin in Schwefelsäure verwandelt werden, wie es Theil II. 1. Seite 289 angeführt wurde.

Enthält der Schwefelkies Kupferkies, so wird neben dem Schwefeleisen, bei der Bereitung des Eisenvitriols, auch das Schwefelkupfer oxydirt, und es resultirt also eine Lauge, welche neben schwefelsaurem Eisenoxydul auch schwefelsaures Kupferoxyd enthält. Da Eisenoxydul und Kupferoxyd isomorph sind, so erhält man aus der Lauge Krystalle von Eisenvitriol, in denen eine sehr wechselnde Menge von Eisenoxydul durch Kupferoxyd ver-

treten sein kann (Theil I. Seite 636). Obgleich dieser Gehalt an schwefelsaurem Kupferoxyd allerdings für manche Anwendungen des Eisenvitriols nachtheilig ist, so ist doch derselbe zur Herstellung mancher Farben in der Färbekunst sehr erwünscht. Legt man in die Vitriollaugensümpfe Eisen, so wird das Kupfer aus der kupferhaltigen Lauge in metallischem Zustande abgeschieden, indem Eisen an dessen Stelle tritt. Kommt neben dem Schwefelkies: Schwefelzink (Zinkblende) vor, so enthält der daraus gewonnene Eisenvitriol auch schwefelsaures Zinkoxyd, von welchem er auf leichte Weise nicht getrennt werden kann.

Bisweilen findet die Oxydation des Schwefelkieses in den Bergwerken selbst statt und es entstehen dann Eisenvitriol enthaltende Grubenwasser. Sind diese Wasser kupferhaltig, so schlägt man daraus das Kupfer durch metallisches Eisen nieder. Auf diese Weise wird zu Fahlun aus dem Grubenwasser, welches man durch Gradiren concentrirt, metallisches Kupfer und Eisenvitriol gewonnen (Berzelius). Im Rammelsberge haben sich die Erze, welche früher nicht schmelzwürdig waren, welche gröfstentheils aus Schwefelkies bestanden und welche man zum Ausfüllen der abgebauten Räume der Gruben benutzt hat, oxydirt, und es ist eine harte Masse, der sogenannte alte Mann entstanden, aus der man in Goslar durch Auslaugen, Versieden der Lauge u. s. w. Eisenvitriol gewinnt (Mitscherlich).

Der bei der Fabrikation des Eisenvitriols in den Sümpfen und Pfannen sich absetzende gelbe ochrige Schlamm, welcher im Wesentlichen basisch schwefelsaures Eisenoxyd enthält, giebt calcinirt eine rothe Farbe, das Englischroth (Seite 534). Die Mutterlaugen von der Bereitung des Eisenvitriols lassen sich, da sie reich an schwefelsaurem Eisenoxyd sind, oft sehr vortheilhaft zur Darstellung von rauchendem Vitriolöl benutzen (Thl. II. 1. S. 277).

Der Eisenvitriol krystallisirt in schiefen rhomboidalen Prismen. Wenn die Krystalle vollkommen frei von Oxyd sind, so ist die Farbe derselben bläulich und sie zerfallen dann in trockner Luft zu einem weifsen Pulver von wasserfreiem Salze. Eine grüne Farbe der Krystalle deutet auf einen Gehalt an schwefelsaurem Eisenoxyd, in Folge dessen sie dann leicht feucht werden und nun in diesem feuchten Zustande durch Sauerstoffabsorption mit einem gelben Pulver von basisch schwefelsaurem Eisenoxyde beschlagen. Der durch Weingeist ausgefällte Eisenvitriol stellt, wie oben Seite 563 erwähnt, ein bläulich weifses Pulver dar und zeigt nicht die mindeste Tendenz, Sauerstoff zu absorbiren, ausgenommen

in sehr feuchter Luft. Die Ursache dieser Beständigkeit ist wahrscheinlich das Freisein vor jeder Spur von anhängendem schwefelsauren Eisenoxyd und Schwefelsäure (welche beide das Feuchtwerden und dadurch die Oxydation des Vitriols zu veranlassen im Stande sind), indem diese durch das Abwaschen mit Weingeist vollständig entfernt werden.

Von den 7 Aeq. Wasser, welches der Eisenvitriol enthält, verliert er 6 Aeq. bei 115° C., das letzte Aequivalent hält er aber noch bei 280° C. zurück. Man kann ihn indess mit besonderer Vorsicht ohne bemerkbaren Verlust an Säure vollkommen wasserfrei machen, wo er ein weifses Pulver darstellt. Bei stärkerem Erhitzen bildet sich unter Entweichen von Schwefligsäuregas basisch schwefelsaures Eisenoxyd, welches in hoher Temperatur Eisenoxyd *(Colcothar Vitrioli, Caput Mortuum Vitrioli)* zurücklässt (Bereitung des rauchenden Vitriolöls).

Ein Theil Eisenvitriol bedarf nach den Versuchen von Brandes und Firnhaber bei den folgenden Temperaturen die darunter stehende Menge Wasser, um aufgelöst zu werden.

10°	15°	25°	32°,5	46°	60°	84°	90°	100°
1,64	1,43	0,87	0,66	0,44	0,38	0,37	0,27	0,36.

Die wässrige Lösung des Salzes lässt an der Luft einen gelben Bodensatz, ein basisch schwefelsaures Eisenoxyd fallen, welcher in der Porzellanmalerei benutzt wird. Hat sich eine bestimmte Menge desselben abgeschieden, so bleibt die Lösung fast unverändert*). Eine oxydhaltige Auflösung kann durch Kochen mit Eisen in eine reine Oxydullösung verwandelt werden. Die Auflösung absorbirt Stickstoffoxyd in beträchtlicher Menge und wird dadurch dunkel, fast schwarz gefärbt.

Mitscherlich hat beobachtet, dass aus einer concentrirten Auflösung des Eisenvitriols bei 80° C. gerade rhombische Säulen anschiefsen, welche 4 Aeq. Wasser enthalten und welche in Form und Zusammensetzung dem gewöhnlichen schwefelsauren Manganoxydul gleichen. Dasselbe Salz erhält man, wenn man Krystalle von Eisenvitriol in Weingeist kocht (Mitscherlich). Verdampft man eine Auflösung von Eisenvitriol, welche überschüssige Schwefelsäure enthält, in höherer Temperatur, so setzt sich eine kry-

*) Nach angestellten Versuchen enthält die Lösung, wenn sie ziemlich verdünnt ist, nur unbedeutende Mengen von Oxyd, so dass alles Oxyd als basisches Salz ausgeschieden zu werden scheint.

stallinische Rinde ab, welche nach Kühn 3 Aeq. Wasser enthält, und durch Auflösen des Eisenvitriols in Schwefelsäure stellte Mitscherlich eine Verbindung mit 2 Aeq. Wasser dar, welche die Krystallgestalt und die geringe Löslichkeit des Gypses besafs.

Wie alle Schwefelsäure-Salze der Oxyde der Magnesiagruppe bildet das schwefelsaure Eisenoxydul mit schwefelsaurem Kali und schwefelsaurem Ammoniumoxyd Doppelsalze, welche 6 Aeq. Wasser enthalten, in denen also das Aequivalent Halhydratwasser des Eisenvitriols resp. durch schwefelsaures Kali oder schwefelsaures Ammoniumoxyd ersetzt ist. — Es scheint weder ein basisches noch ein saures schwefelsaures Eisenoxydul zu existiren.

Der Eisenvitriol erleidet sehr manchfaltige Anwendungen. Man benutzt ihn zur Prüfung des Chlorkalks und Braunsteins; zur Darstellung anderer Eisenpräparate, namentlich auch der als Medicamente gebrauchten; als Reductionsmittel zum Fällen des Goldes aus dessen Auflösung; zur Darstellung von Glaubersalz aus Kochsalz behufs der Fabrikation von kohlensaurem Natron; zur Darstellung von Berlinerblau; zur Fabrikation der Dinte, und in ausgedehntem Maafsstabe in der Färberei und hier namentlich zur Bereitung von essigsaurem Eisen aus (holz) essigsaurem Kalk, zum Schwarzfärben mit Gallus u. s. w.; zum Blaufärben mittelst Blutlaugensalz, zur Desoxydation des Indigos (zur kalten Küpe), auch tränkt man Holz mit einer Auflösung von Eisenvitriol, um es zu conserviren und vor dem Holzschwamm zu bewahren.

Bei Beurtheilung der Güte des Eisenvitriols muss man den Zweck, für welchen er benutzt werden soll, im Auge haben. Zur Chlorimetrie und zur Prüfung des Braunsteins muss derselbe absolut rein, namentlich auch vollkommen frei von Oxyd sein. Der in den Officinen zur Darstellung von Eisenpräparaten vorräthig gehaltene Eisenvitriol muss frei von fremden Metallen, namentlich frei von Kupfer und Zink sein, was, wie bei *Ferrum limatum* angegeben, zu ermitteln ist (Seite 509), ein geringer Gehalt an schwefelsaurem Eisenoxyd schadet aber für die meisten Anwendungen nicht. Zur Indigoküpe ist ein möglichst reiner und oxydfreier Vitriol anzuwenden, zur Fabrikation des Berlinerblaus ein kupferfreier Eisenvitriol (der aus Schwefelkies bereitete Eisenvitriol der Fabrik zu Schöningen ist sehr rein, namentlich ganz frei von Kupfer), zum Schwarzfärben und zur Bereitung der Tinte ist ein Gehalt an Oxyd, auch an Kupfervitriol, vortheilhaft.

Schwefelsaures Eisenoxyd. Wenn man zu einer Auflösung von Eisenvitriol halb so viel Schwefelsäure zusetzt, als schon in derselben enthalten ist (auf 10 Thle. Eisenvitriol 4 Thle. concentrirte englische Schwefelsäure), und mittelst Salpetersäure auf oft erwähnte Weise das Eisenoxydul in Eisenoxyd umändert, so erhält man beim Verdampfen eine syrupartige Flüssigkeit, welche eine Auflösung von neutralem schwefelsauren Eisenoxyd (Fe_2O_3, $3\,SO_3$) darstellt, welche aber keine Krystalle giebt, sondern zu einer gelblich weifsen Salzmasse eintrocknet. Für technische Zwecke bereitet man sich Auflösungen von schwefelsaurem Eisenoxyd durch Auflösen von Eisenoxyd (Colcothar) oder von an der Luft gerösteten Eisenvitriol, in Schwefelsäure. In Chile findet sich ein beträchtliches Lager von schwefelsaurem Eisenoxyd. In diesem kommen auch sechsseitige Prismen des Salzes vor, welche farblos sind und 9 Aeq. Wasser enthalten (Meyen und H. Rose).

Die durch Eindampfen der Lösungen bereitete Salzmasse von schwefelsaurem Eisenoxyd enthält, neben Wasser, gewöhnlich noch einen Ueberschuss an Säuren. Erhitzt man dieselbe bis zum Verjagen beider, so bleibt eine weifse Masse, welche wasserfreies Salz ist. Dies hat die bemerkenswerthe Eigenschaft, von Wasser höchst träge aufgelöst zu werden. Barreswill hat gefunden, dass das Vorhandensein einer geringen Menge von Eisenoxydulsalz in dem Wasser es leicht löslich macht, dass es ein Analogon darbietet zum Chromchlorid, welches ebenfalls von reinem Wasser sehr träge, sehr leicht aber von Wasser gelöst wird, das eine geringe Menge Chromchlorür enthält. Barreswill meint, das calcinirte schwefelsaure Eisenoxyd bilde mit dem schwefelsauren Eisenoxydul ein lösliches Doppelsalz, dieses zerfalle sofort in schwefelsaures Eisenoxyd von einer andern Modification, welches kein Doppelsalz giebt, und in Eisenvitriol, dieser letztere wirke nun auf einen neuen Theil des Oxydsalzes u. s. f. (Pharm. Centralblatt. 1845. 604).

In concentrirter Schwefelsäure ist das wasserfreie schwefelsaure Eisenoxyd ganz unlöslich, so dass es aus einer concentrirten Lösung durch diese Säure gefällt wird. Der weifse Bodensatz, welcher sich beim Eindampfen der Schwefelsäure zeigt, enthält häufig dies Salz.

Digerirt man die wässrige Auflösung des neutralen schwefelsauren Eisenoxyds mit Eisenoxydhydrat, so entsteht eine rothe Flüssigkeit, welche nach Maus zweidrittel saures Salz (Fe_2O_3, $2\,SO_3$) enthält. Die Lösung zersetzt sich beim Erhitzen

und Verdünnen, es scheidet sich nämlich ein noch basischeres Salz aus und neutrales bleibt in Lösung. — Drittelsaures Salz: Fe_2O_3, SO_3 fällt, nach Soubeiran, wasserhaltig als rothgelbes Pulver nieder, wenn man eine Lösung des unten erwähnten basischen Doppelsalzes von Kali, Eisenoxyd und Schwefelsäure erhitzt. Der Wassergehalt entsprach ohngefähr 3 Aequivalenten. — Der gelbe Niederschlag, welcher sich aus Eisenvitriollösungen beim Stehen an der Luft durch Oxydation abscheidet, ist nach Berzelius die Verbindung: $2 Fe_2O_3, SO_3$ mit Wasser, (sechstelsaures Salz); es ist indess wahrscheinlich, dass sich je nach der Verdünnung der Lösung verschiedene basische Salze bilden, wenigstens ergaben Analysen dieses Niederschlages nicht diese Zusammensetzung (Ribbentropp). — Neuntel saures Salz: $3 Fe_2O_3$, SO_3 mit $4\frac{1}{2}$ Aeq. Wasser [2 ($\dddot{F}e^3\dddot{S}$) + 9 aq.] scheidet sich beim Eindampfen der oxydhaltigen Eisenvitriollauge in der Siedhitze als braungelber Bodensatz aus und fällt überhaupt nieder, wenn eine Auflösung von schwefelsaurem Eisenoxyd in verdünntem Zustande erhitzt wird. Je stärker die Verdünnung, bei desto niederer Temperatur findet die Ausscheidung statt und desto mehr wird von dem Salze abgeschieden (Scheerer). Dieselbe Verbindung soll entstehen durch Zusatz von chlorsaurem Kali zu einer Auflösung von Eisenvitriol (Berzelius). — Bei der Bereitung des essigsauren Eisenoxyds, durch Zersetzung von essigsaurem Baryt mit schwefelsaurem Eisenoxyd, erhielt Anthon, als er die letzten Antheile der Schwefelsäure durch etwas Aetzbaryt entfernte, neben schwefelsaurem Baryt einen abschlämmbaren voluminösen braunen Niederschlag, dessen Zusammensetzung annähernd der Formel: $4 Fe_2O_3 . SO_3$ entsprach (zwölftel saures Salz). Man sieht, dass das Eisenoxyd mit Schwefelsäure sehr viele basische Salze zu bilden vermag.

Schwefelsaures Kali-Eisenoxyd. Eisenalaun. Aus einer mit schwefelsaurem Kali versetzten, etwas sauren concentrirten heifsen Auflösung von schwefelsaurem Eisenoxyd scheiden sich farblose Octaëder aus, welche dem gewöhnlichen Alaun ganz analog, nämlich nach der Formel $KaO, SO_3 + Fe_2O_3, 3 SO_3 +$ 24 aq. zusammengesetzt sind. Man kann zur Darstellung desselben 28 Thle. Eisenvitriol in Wasser lösen, die Lösung mit 5 Thln. Schwefelsäure vermischen, sie durch Salpetersäure oxydiren und dann 8,75 Thle. schwefelsaures Kali zusetzen; oder man kann, nach Heintz, 10 Thle. gepulverten Eisenvitriol mit 4 Thln. Salpeter mengen, allmälig 5 Thle. Schwefelsäure zugeben und er-

wärmen bis zum Aufhören des Entweichens salpetriger Dämpfe, den Rückstand in dem vierfachen Gewichte Wasser bei 80° C. auflösen und die Lösung längere Zeit hindurch bei 0° stehen lassen.

Der Eisenalaun zeigt eine nur geringe Beständigkeit, er beschlägt meistens schon an der Luft mit einem gelben Pulver. Beim Erhitzen über 80° zerfällt er in ein basisches Doppelsalz, neutrales schwefelsaures Eisenoxyd und freie Schwefelsäure:

$$2\,(\dot{K}a\dddot{S} + \dddot{Fe}\dddot{S}^3) \text{ geben } [2(\dot{K}a\dddot{S}) + \dddot{Fe}\dddot{S}^2] \text{ und } \dddot{Fe}\dddot{S}^3 \text{ und } \dddot{S}.$$

Auch die Lösung desselben erleidet beim Erhitzen über den angegebenen Punkt dieselbe Zersetzung und giebt dann bei raschem Verdampfen nicht sogleich Alaunkrystalle, erst nach längerer Zeit und besonders bei Zusatz von Schwefelsäure findet wieder Rückbildung des Alauns statt. Eine mit Schwefelsäure versetzte Lösung bleibt beim Erhitzen unverändert und giebt beim Verdampfen zuerst eine Krystallrinde von Alaun, welcher nur 3 Aeq. Wasser enthält, bei weiterer Concentration ein weifses Pulver, welches Eisenalaun mit nur 1 Aeq. Wasser ist (Heintz).

Wenn man Kalilauge nach und nach zu einer concentrirten Auflösung von schwefelsaurem Eisenoxyd oder von Eisenalaun so lange giebt, bis der dadurch erzeugte Niederschlag nicht wieder aufgelöst wird, und dann die Auflösung an der Luft oder im Vacuo verdampft, so schiefst, nach Maus, das basische Doppelsalz: $2\,(KaO, SO_3) + Fe_2O_3, 2\,SO_3 + 6$ aq. in olivengrünen sechsseitigen Tafeln an. Anthon und Bolley erhielten die Verbindung gelegentlich bei der Darstellung von Eisenalaun, und nach Richter scheidet sich dieselbe als grünliches Pulver aus, wenn man Eisenalaun in einer geringen Menge heifsen Wassers löst.

Giebt man zu einer Auflösung von schwefelsaurem Eisenoxyd so viel kohlensaures Kali, dass der entstehende Niederschlag permanent zu werden anfängt, und fügt man dann zu der klaren Lösung Weingeist hinzu, so scheidet sich, nach Soubeiran, das basische Doppelsalz: $2\,(KaO, SO_3) + 3\,(Fe_2O_3, 2\,SO_3) + 22$ aq. als hellrothgelber Niederschlag aus, der im feuchten Zustande vom Wasser gelöst wird. Diese Lösung lässt bei gewöhnlicher Temperatur allmälig, beim Erhitzen schneller, drittel schwefelsaures Eisenoxyd (Fe_2O_3, SO_3) fallen.

Schwefelsaures Eisenoxyd-Ammoniak. Das schwefelsaure Eisenoxyd bildet mit schwefelsaurem Ammoniak ganz gleiche Doppelsalze wie mit schwefelsaurem Kali, und man erhält

dieselben auch auf gleiche Weise. Der Ammoniak-Eisen-Alaun: $AmO, SO_3 + Fe_2O_3, 3 SO_3 + 24$ aq., krystallisirt weit leichter als das entsprechende Kalisalz, und wird im Grofsen für Färbereien bereitet, indem man ihn in den Fällen benutzt, wo ein vollkommen neutrales Eisenoxydsalz in Anwendung gezogen werden soll. Er bildet ebenfalls farblose Octaëder.

Schwefelsaures Eisenoxyduloxyd. Wenn eine Auflösung von Eisenvitriol so lange an der Luft stehen bleibt, bis basisches Oxydsalz sich nicht mehr ausscheidet, so enthält die Auflösung dann, nach Berzelius, neutrales schwefelsaures Eisenoxyduloxyd: $FeO, SO_3 + Fe_2O_3, 3 SO_3$. Die Auflösung ist gelbroth, krystallisirt nicht und giebt mit Alkalien gefällt Eisenoxyduloxydhydrat. (Vergleiche die Anmerkung auf Seite 567.) Wird, nach Poumarede, ein Gemenge aus 2 Thln. Eisenvitriol und 2 Thln. neutralem schwefelsauren Eisenoxyd mit 5 bis 6 Thln. Wasser behandelt, so tritt nach 15 — 20 Minuten Erwärmung ein, es entsteht eine klare braune Lösung, welche beim Abdampfen lange dünne prismatische blassgrüne Krystalle eines Salzes $FeO, SO_3 + Fe_2O_3, 3 SO_3 + 10$ aq. giebt. Das Eisenoxydul in diesem Salze kann durch andere Basen der Magnesiagruppe vertreten werden, und die dadurch entstandenen Verbindungen verhalten sich eigenthümlich gegen Fällungsmittel (Pharm. Centralblatt 1844. 575).

Wenn man, nach Abich, 16 Thle. Eisenvitriol in Wasser zu einer nicht zu schwachen Lösung auflöst, dieselbe mit dem gleichen Gewichte concentrirter Schwefelsäure vermischt, bis zum Sieden erhitzt, 1 Thl. gewöhnliche starke Salpetersäure und eine concentrirte Lösung von 5 bis 6 Thln. Alaun hinzusetzt, und hierauf im Wasserbade unterhalb 70° C. abdampft, so scheidet sich ein dunkelbraunes Krystallpulver aus, welches, in stark mit Schwefelsäure angesäuertem Wasser gelöst, beim Verdampfen der Lösung dunkelgrüne, fast schwarz erscheinende demantglänzende reguläre Krystalle giebt, die sich in trockner Luft unzersetzt erhalten. Ihre Zusammensetzung entspricht der Formel $3 (FeO, SO_3) + 2 (Fe_2O_3, 3 SO_3) + 4$ aq. Ohne dass ein kleiner Theil des Eisenoxyds durch Thonerde vertreten ist, lässt sich, nach Abich, das Salz nicht darstellen.

An der Solfatara bei Neapel fand Abich ein Schwefelsäure-Doppelsalz der isomorphen Basen Eisenoxydul, Kali und Natron, und der isomorphen Basen Eisenoxyd und Thonerde. Grofse, aus dunchscheinenden kleinen Krystallen bestehende Stalactiten

in dem Fahlumer Kupferbergwerke waren, nach Berzelius, nach der Formel: $3\ FeO,\ 2\ SO_3 + 3\ (Fe_2O_3,\ 2\ SO_3) + 36\ HO$, zusammengesetzt. Barreswill, von der Vermuthung ausgehend, dass ein Eisenoxyduloxyd existire, dessen Hydrat und Salze blau seien — das durch Alkalien gefällte Oxydulhydrat wird an der Luft blau; dieselbe Färbung nimmt das phosphorsaure Eisenoxydulhydrat an; die tiefblaue Verbindung, welche beim Zusammentreffen von Gerbstoff mit Eisenoxydlösung entsteht, bildet sich durch theilweise Reduction des Oxyds u. s. w. — bemühte sich ein blaues schwefelsaures Eisenoxyduloxyd darzustellen, indem er gemengte Lösungen von schwefelsaurem Eisenoxydul und schwefelsaurem Eisenoxyd tropfenweis unter Vermeidung von Erhitzung mit concentrirter Schwefelsäure versetzte bis zur Ausfällung des Salzes. Am reinsten blau war das ausgeschiedene Salz, wenn eine Lösung aus 3 Aeq. Oxydulsalz und 2 Aeq. Oxydsalze angewandt wurde (das Verhältniss ist wie in dem Abich'schen Salze), hiernach würde das blaue Eisenoxyduloxyd nach der Formel Fe_7O_9 zusammengesetzt sein, und, bemerkenswerther Weise, dem Berlinerblau entsprechen. (Pharm. Centralblatt. 1844. 87.)

Unterschwefelsaures Eisenoxydul wird, nach Heeren, durch wechselseitige Zersetzung von Eisenvitriol und unterschwefelsaurem Baryt erhalten. Die Lösung giebt beim Verdampfen schiefe rhombische Säulen von der Farbe des Eisenvitriols, der Formel: $FeO, S_2O_5 + 5\ aq.$ entsprechend. Sie sind leicht löslich in Wasser.

Unterschwefelsaures Eisenoxyd. Behandelt man frisch gefälltes Eisenoxydhydrat mit wässriger Unterschwefelsäure, so löst sich nur wenig davon auf, der gröfste Theil verwandelt sich in ein braunes unlösliches basisches Salz (Heeren).

Schwefligsaures Eisenoxydul. Behandelt man metallisches Eisen mit wässriger schwefliger Säure bei Ausschluss der Luft, so entsteht eine Auflösung von gleichen Aequivalenten schwefligsaurem und unterschwefligsaurem Eisenoxydul (Berthollet, Fordos und Gélis) ($2\ Fe$ und $3\ SO_2$ geben $2\ FeO,\ SO_2$ und $FeO,\ S_2O_2$); nach Koene entsteht zuerst Schwefligsäure-Salz unter gleichzeitiger Bildung von Schwefelmetall, welches aber sogleich von der schwefligen Säure zu Unterschwefligsäure-Salz gelöst werde (Berzelius' Jahresbericht. 24. S. 162). Verdampft man die Lösung im Vacuo, so schiefst zuerst das schwefligsaure Eisenoxydul in blassgrünen Krystallen an, welche, nach Fordos und Gelis, der Formel $FeO,\ SO_2 + 3HO$ entsprechen. Sie wer-

den von Wasser nur wenig, reichlich von wässriger schwefliger Säure gelöst und zersetzen sich an der Luft, besonders feucht, sehr schnell. Koene, welcher aus der fraglichen Lösung das Schwefligsäure-Salz durch luftfreien Alkohol fällte, giebt den Wassergehalt zu 4 Aeq. an (a. a. O.).

Schwefligsaures Eisenoxyd. Selbst sehr verdünnte Auflösungen von Eisenoxydsalzen werden durch Lösungen der schwefligsauren Alkalien roth gefärbt, und frisch gefälltes Eisenoxydhydrat löst sich in wässriger schwefliger Säure zu einer rothen Flüssigkeit auf. Die rothe Farbe verliert sich aber bald, indem, in Folge der desoxydirenden Wirkung der schwefligen Säure, schwefelsaures Eisenoxydul entsteht. Nach Berzelius schlägt Alkohol aus der letztern Lösung ein wasserhaltiges gelbbraunes basisches Salz nieder ($2\ Fe_2O_3,\ 3\ SO_2$), welches sich an der Luft zu löslichem schwefelsauren Eisenoxyd oxydirt. Der beim Kochen einer Lösung von schwefligsaurem Eisenoxyd entstehende gelbe ocherartige Niederschlag soll, nach Koene, $3\ Fe_2O_3,\ SO_2 + 7$ aq. sein und sich an der Luft unverändert erhalten.

Unterschwefligsaures Eisenoxydul. Die beim Behandeln von metallischem Eisen mit wässriger schwefliger Säure entstandene Lösung liefert, nachdem aus derselben das Schwefligsäure-Salz durch Verdampfen oder durch Alkohol geschieden ist, beim weitern Eindampfen Krystalle von unterschwefligsaurem Eisenoxydul, die beständiger sind als die des schwefligsauren Eisenoxyduls, jedoch nur bei völligem Luftausschluss unverändert isolirt werden können. Koene giebt für dieselben die Formel: $2\ (FeO,\ S_2O_2) + 5$ aq. Eine Lösung des Salzes lässt sich durch wechselseitige Zersetzung von Eisenvitriol und unterschwefligsaurem Baryt oder Strontian darstellen, und aus dieser erhielt Rammelsberg kleine grüne Krystalle, gemengt mit einem basischen Oxydsalze. Beim Eindampfen der Lösung des Salzes unter Luftzutritt entsteht zuerst etwas Eisenoxydsalz, dies wirkt aber dann auf das Unterschwefligsäure-Salz und veranlasst die Bildung von Tetrathionsäure-Salz (Fe_2O_3 und $2\ S_2O_2$ geben $2\ FeO$ und S_4O_5); bei weiterem Verdampfen zerfällt dies Salz in schwefelsaures Eisenoxydul, schweflige Säure und Schwefel ($FeO,\ S_4O_5$ giebt $FeO,\ SO_3$ und SO_2 und S).

Tetrathionsaures Eisenoxydul ist, wie bei dem vorhergehenden Salze angegeben, das Product der Einwirkung von Eisenoxydsalz auf unterschwefligsaures Eisenoxydul. Setzt man eine Auflösung des letzteren Salzes zu einer Auflösung von Eisen-

chlorid bis zur Entfärbung, so hat man eine Lösung von Eisenchlorür und tetrathionsaurem Eisenoxydul [Fe_2Cl_3 und 2 (FeO, S_2O_2) geben 3 FeCl und FeO, S_4O_5]. Nimmt man anstatt des unterschwefligsauren Eisenoxyduls unterschwefligsaures Natron, so resultirt eine Lösung von tetrathionsaurem Eisenoxydul und Chlornatrium. Das Verhalten der Lösungen beim Verdampfen ist beim unterschwefligsauren Eisenoxydul angegeben worden.

Selensaures Eisenoxydul gleicht völlig dem Schwefelsäure-Salze und ist wie dieses, nämlich durch Auflösen von Eisen in verdünnter Selensäure, zu erhalten. Vom selensauren Eisenoxyd gilt dasselbe.

Selenigsaures Eisenoxydul: FeO, SeO_2. Metallisches Eisen reducirt Selen aus wässriger seleniger Säure, aber der Ueberzug von Selen hemmt bald die fernere Zersetzung. Man erhält selenigsaures Eisenoxydul als weifsen Niederschlag beim Vermischen der Lösung von Eisenoxydulsalzen und Selenigsäure-Salzen. Derselbe oxydirt sich an der Luft sehr leicht. Uebergiefst man ihn mit Salzsäure, so oxydirt sich deren Wasserstoff auf Kosten des Sauerstoffs der selenigen Säure (Berzelius).

Selenigsaures Eisenoxyd. Die neutrale Verbindung: Fe_2O_3, 3 SeO_2 ist unlöslich in Wasser und durch wechselseitige Zersetzung auflöslicher Eisenoxydsalze und Selenigsäure-Salze wasserhaltig, als weifses Pulver zu erhalten, das beim Trocknen gelblich wird. Es giebt beim Erhitzen erst Wasser aus, dann entlässt es die Säure. Löst man Eisen, nicht bis zur Sattigung, in einem Gemische aus seleniger Säure und Salpetersäure, so scheiden sich beim Erkalten der Lösung blätterige pistaziengrüne Krystalle von zweifach selensaurem Eisenoxyd aus: $Fe_2O_3 + 6\ SeO_3$. Durch Behandeln des einen oder andern dieser Salze mit Ammoniak entsteht ein gelbes basisches Salz (Berzelius).

Salpetersaures Eisenoxydul: FeO, NO_5, erhält man in Auflösung, durch Eintragen von Schwefeleisen in kalte und verdünnte Salpetersäure. Die grüne Auflösung giebt, im Vacuo verdampft, grüne in Wasser leicht lösliche Krystalle. Ist die Auflösung völlig neutral, so kann sie ohne Zersetzung bis zum Sieden erhitzt werden, enthält sie aber freie Salpetersäure, so wird sie dadurch unter Entwickelung von Stickstoffoxyd zersetzt, indem, nach der Menge der Salpetersäure, entweder ein Niederschlag von basisch salpetersaurem Eisenoxyd oder eine Auflösung von neutralem salpetersauren Eisenoxyd entsteht. Durch Zersetzung von Eisenvitriol mittelst salpetersaurem Baryt, beide Salze in Auf-

lösungen angewandt, erhält man ebenfalls eine Auflösung von salpetersaurem Eisenoxydul, welche beim Verdampfen Krystalle giebt.

Uebergiefst man Eisenfeilspähne mit verdünnter kalter Salpetersäure, so lösen sich dieselben ohne Gasentwickelung auf, es werden nämlich gleichzeitig Wasser und Salpetersäure in solchem Verhältnisse zersetzt, dass der Wasserstoff des Wassers mit dem Stickstoff der Salpetersäure Ammoniak bildet; die Lösung enthält Salpetersäure-Salze von Eisenoxydul und Ammoniumoxyd. Eine solche Auflösung wird von den Färbern benutzt.

Salpetersaures Eisenoxyd. Wenn man Eisen in Salpetersäure ohne Erwärmung auflöst, wie bei Schönbein's Versuchen (Seite 526), so erhält man ein Salz in grofsen durchsichtigen farblosen Krystallen. Nach mehr als einer Analyse fand Pelouze die Bestandtheile desselben nach der Formel: $2\,Fe_2O_3$, $NO_5 + 1\frac{1}{2}\,HO$ (?) vereinigt. Die Auflösung wird durch Erhitzen zersetzt, indem Eisenoxyd (basisches Salz?) sich ausscheidet. Durch Auflösen von Eisenoxydhydrat in Salpetersäure erhält man ebenfalls eine farblose Auflösung von salpetersaurem Eisenoxyd, welche sich beim Erwärmen gelb färbt. Behandelt man Eisen mit Salpetersäure in der Wärme, so entsteht, wenn Säure in hinreichender Menge vorhanden, eine braunrothe Lösung, welche beim Verdampfen syrupartig wird und eine braune Masse hinterlässt, wenn es an Säure fehlt, ein unlösliches rothbraunes basisches Salz. Verwandelt man eine Auflösung von salpetersaurem Eisenoxydul durch Erhitzen mit Salpetersäure in eine Oxydlösung, so ist diese Lösung dunkelgelb; sie wird aber auf Zusatz von viel Salpetersäure farblos. Wird eine Auflösung von salpetersaurem Eisenoxyd mit kohlensaurem Kali vermischt, so löst sich der anfangs entstehende Niederschlag von Eisenoxydhydrat im Ueberschuss von kohlensaurem Kali auf (Stahl's Eisentinctur).

Chlorsaures Eisenoxydul: FeO, ClO_5. Durch wechselseitige Zersetzung der Lösungen von Eisenvitriol und chlorsaurem Baryt wird eine farblose Lösung des Salzes erhalten, welche sich bei geringer Temperaturerhöhung von selbst zersetzt, indem ein zimmtfarbenes basisches chlorsaures Eisenoxyd niederfällt und eine rothe Lösung von chlorsaurem Eisenoxyd und Eisenchlorid entsteht (Wöhler). Chlorsaures Eisenoxyd ist noch nicht untersucht.

Ueberchlorsaures Eisenoxydul: FeO, ClO_7. — Eine Lösung des Salzes wird auf dieselbe Weise, wie die des vorher-

gehenden Salzes, mittelst überchlorsaurem Baryt erhalten, oder durch Auflösen von Eisen in der Säure. Sie giebt beim Verdampfen farblose Krystalle, welche auf Kohle verpuffen. — Frisch gefälltes Eisenoxydhydrat löst sich in wässeriger Ueberchlorsäure leicht auf. Die Lösung enthält überchlorsaures Eisenoxyd Fe_2O_3, 3 ClO_7.

Bromsaures Eisenoxydul: FeO, BrO_5. Nach Berzelius (Lehrbuch) wird das Salz in regelmäfsigen Octaëdern erhalten durch Auflösen von kohlensaurem Eisenoxydul in Bromsäure und Verdampfen im luftleeren Raume. Die Lösung wird äufserst leicht unter Ausscheidung eines basischen Oxydsalzes zersetzt. Vermischt man eine Auflösung von bromsaurem Kali mit einer Auflösung von Eisenvitriol, se entsteht ein brauner Niederschlag von basisch schwefelsaurem Eisenoxyd, und die Flüssigkeit enthält freies Brom (Rammelsberg). — Frischgefälltes Eisenoxydhydrat löst sich in wässeriger Bromsäure. Die Lösung, welche bromsaures Eisenoxyd enthält, hinterlässt beim Verdampfen einen Syrup, der zu einer braunen Masse eintrocknet, die vom Wasser nicht mehr völlig aufgelöst wird, also basisches Salz enthält.

Jodsaures Eisenoxydul: FeO, JO_5. — Durch wechselseitige Zersetzung der Lösungen von jodsaurem Natron und Eisenvitriol als weifser Niederschlag erhalten, der sich etwas in Wasser, mehr in der Lösung des Eisenvitriols löst — weshalb er nicht entsteht, wenn dieser im Ueberschuss vorhanden — und der sehr leicht in gelbes basisches Oxydsalz verwandelt wird. — Beim Vermischen der Auflösungen von Ammoniak-Eisenalaun und jodsaurem Natron entsteht ein gelblich weifser, beim Trocknen röthlich werdender Niederschlag von jodsaurem Eisenoxyd, der, nach Rammelsberg, der Formel: Fe_2O_3, 2 JO_5 + 8 aq. entspricht und der beim Erhitzen Joddampf und Sauerstoffgas giebt mit Zurücklassung von Eisenoxyd.

Kohlensaures Eisenoxydul. Formel: FeO, CO_2. — Atomgewicht oder Aequivalent: 725 oder 58. — In 100: Eisenoxydul 62, Kohlensäure 38. — Der als Eisenerz, besonders zur Stahlfabrikation sehr geschätzte, in Rhomboëdern (6gliedrig) krystallisirte Spatheisenstein (Seite 468) ist im Wesentlichen kohlensaures Eisenoxydul, enthält aber fast immer mehr oder weniger von den mit dem Eisenoxydul isomorphen Basen: Manganoxydul, Magnesia und Kalk. Die ursprünglich weifse Farbe desselben ist

in Folge der Bildung von Oxydhydrat gewöhnlich in eine mehr oder weniger dunkelbraune umgeändert. Der, nach Dufrenoy, 1 und 1axig krystallisirte Junkerit ist ebenfalls kohlensaures Eisenoxydul; es findet also Dimorphie des Salzes statt, wie beim kohlensauren Kalk (I. S. 537). Auch der Thoneisenstein (S. 469) enthält kohlensaures Eisenoxydul.

Wenn eine Auflösung von Eisenvitriol oder Eisenchlorür mit kohlensauren Alkalien gefällt wird, so ändert sich der im ersten Augenblicke entstehende weifse hydratische Niederschlag von kohlensaurem Eisenoxydul, schon in der Flüssigkeit und besonders beim Trocknen sehr schnell, erst in graugrünes fast schwarzes Oxyduloxydhydrat und dann in braunes Oxydhydrat um, wenn nicht die folgenden Vorsichtsmafsregeln gegen diese Umänderung getroffen werden. Man löse den Eisenvitriol in einer Flasche in vielem heifsen Wasser auf (oder verdünne die Eisenoxydul- oder Eisenchlorürlösung mit vielem heifsen Wasser), füge die hinreichende Menge einer ebenfalls heifsen Auflösung von neutralem oder besser von zweifach kohlensaurem Kali oder von kohlensaurem Ammoniak auf einmal hinzu, schüttele tüchtig durcheinander, fülle die Flasche mit heifsem Wasser vollständig an, lasse absetzen, decanthire, übergiefse wieder mit heifsem Wasser und entferne so die auflöslichen Salze möglichst vollständig durch wiederholtes Aufgiefsen von heifsem Wasser und Decanthiren. Wird dann das Trocknen des Niederschlags so ausgeführt, wie es von Schmidt für das Eisenoxydulhydrat empfohlen worden ist (Seite 530), natürlich mit dem Unterschiede, dass trocknes Kohlensäuregas an die Stelle des Wasserstoffgases tritt, so resultirt ein fast weifses ziemlich schweres feines Pulver, das von verdünnten Säuren unter heftiger Entwickelung von Kohlensäure gelöst wird.

Für die Verwendung des Präparats als Arzneimittel (*Ferrum carbonicum* der Officinen) sind noch viele andere Vorschläge zum Trocknen desselben unter möglichster Vermeidung eines Verlusts an Kohlensäure, durch höhere Oxydation, gemacht worden. Man soll den auf angegebene Weise erhaltenen und ausgesüfsten Niederschlag schnell durch Coliren trennen, ihn hierauf, zuerst durch Einschlagen in Fliefspapier oder Auflegen auf gebrannte Steine, dann durch die Presse von dem gröfsten Theile des Wassers befreien und ihn endlich sehr schnell an der Luft trocknen. — Feuchtet man den gepressten Niederschlag mit starkem Weingeist an, welcher ihm das Wasser entzieht, presst ihn dann wieder aus, und wiederholt man die Operation des Anfeuchtens mit Weingeist

und Auspressens einigemal, so trocknet derselbe noch weit rascher (Geiger's Handbuch von Liebig). Nach Moldenhauer wird das Austrocknen am zweckmäfsigsten unter der Glocke der Luftpumpe neben Schwefelsäure ausgeführt. — Daum empfiehlt, den feuchten Niederschlag in eine Thierblase zu geben und in dieser an der Luft zu trocknen. Ob diese Methode des Trocknens einen besondern Vorzug besitzt, will ich dahin gestellt sein lassen, bemerken muss ich, dass das Aufbewahren des trocknen Präparats in der entweder aufgehängten oder in leicht bedeckte Gefäfse gelegten Blase, was ich häufig bemerkt habe, Ursache der baldigen Zersetzung desselben sein muss.

Das auf beschriebene Weise erhaltene Präparat besitzt eine dunkle grünliche Farbe und braust mit Säuren stark auf. Es absorbirt selbst im trocknen Zustande sehr begierig Sauerstoff, oft unter beträchtlicher Erhitzung, muss deshalb sorgfältig gegen den Zutritt der Luft geschützt aufbewahrt werden. Die Prüfung wird im Allgemeinen wie die des *Ferrum oxydatum fuscum* ausgeführt. Die Auflösung in Salzsäure muss eine beträchtliche Menge von Chlorür enthalten.

Von vielen Seiten (Becker, Klauer, Brandes) ist in neuerer Zeit der Zucker als ein Mittel empfohlen worden, um die Verwandlung des kohlensauren Eisenoxyduls in Oxydhydrat zu verhindern oder doch möglichst zu vermindern. Man mengt den von einer bestimmten Menge Eisenvitriol erhaltenen Niederschlag im hydratischen Zustande mit einem bestimmten Gewichte Zucker und trocknet das Gemisch rasch aus. Die *Pharmacopoea badensis* lässt den Niederschlag aus 1 Thl. Eisenvitriol, nachdem derselbe durch Decanthiren abgesüfst ist, mit 2 Thln. Zucker mengen und das Gemenge zuletzt im Wasserbade eintrocknen.

Wenn es gegründet ist, dass die Eisenoxydulverbindungen keine andere Wirkung auf den Organismus ausüben als die Eisenoxydverbindungen (siehe Seite 540), so hat das *Ferrum carbonicum* seine Bedeutung als Arzneimittel verloren. Das *Ferrum carbonicum* der Preufsischen Pharmacopoe ist identisch mit *Ferrum oxydatum fuscum* (*Ferrum hydricum*!).

Das kohlensaure Eisenoxydul löst sich in kohlensäurehaltigem Wasser auf, indem sich zweifach kohlensaures Eisenoxydul bildet; es verhält sich also in dieser Hinsicht wie der kohlensaure Kalk. Dergleichen Auflösungen sind die natürlichen, als äufserst wirksame Arzneimittel sehr geschätzten Stahlwässer. An der Luft lassen dieselben einen gelben Ocher fallen, indem sich aus

dem kohlensauren Eisenoxydul, unter Verlust der Kohlensäure, Eisenoxydhydrat bildet. Beim Erhitzen verlieren sie auf gleiche Weise ebenfalls allen Eisengehalt, was sie von den sogenannten Vitriolwässern unterscheidet, welche auch nach dem Erhitzen mittelst der Reagentien einen Eisengehalt erkennen lassen. Sehr berühmte Stahlwässer sind die Wässer von Pyrmont und Driburg. Das Stahlwasser des Ferdinandsbrunnens bei Helmstedt kann als eine reine Auflösung von kohlensaurem Eisenoxydul gelten, es enthält in einem Pfunde fast genau $\frac{1}{2}$ Gran kohlensaures Eisenoxydul, während die Gesammtmenge der übrigen Bestandtheile nur $\frac{1}{4}$ Gran beträgt*). Enthielte dies Wasser Kohlensäure in namhafter Menge (es ist äufserst arm daran), so würde dasselbe eins der vortrefflichsten Stahlwässer sein.

Kohlensäuregas enthaltendes Wasser löst Eisen (Eisendraht) leicht auf, die Lösung stellt ein künstliches Stahlwasser dar. Zum Baden bereitet man sich, nach Döbereiner, ein künstliches Stahlwasser dadurch, dass man in 400 bis 500 Pfd. Wasser (200 bis 250 Maafs) eine mit 380 Gran concentrirter Schwefelsäure vermischte Auflösung von 516 Gran Eisenvitriol giefst und nach dem Vermengen eine Auflösung von 840 Gran kohlensaurem Kali unter Umrühren hinzusetzt. Das entstehende kohlensaure Eisenoxydul wird durch die Kohlensäure, welche sich aus dem überschüssigen kohlensauren Kali entwickelt, in Auflösung erhalten.

Mit dem Eisenoxyd geht die Kohlensäure keine beständige Verbindung ein. Fällt man eine Eisenoxyd- oder Eisenchlorid-Auflösung mit kohlensauren Alkalien, besonders mit doppeltkohlensauren, so löst sich, bei einer gewissen Concentration der Flüssigkeiten, der Niederschlag im Uebermaafse des Fällungsmittels auf.

Phosphorsaures Eisenoxydul. Vermischt man eine Auflösung von Eisenvitriol mit einer Auflösung des gewöhnlichen phosphorsauren Natrons (2 NaO HO, cPO_5 + 24 aq.), so entsteht ein weifser Niederschlag und die Flüssigkeit über demselben ist sauer. Man hat also dieselbe Erscheinung, welche sich beim Fällen einer Silbersalzlösung mit phosphorsaurem Natron zeigt (II. 1. S. 386), das heifst, es wird nicht allein das Natron des phos-

*) Der Ausspruch Simons (die Heilquellen Europas Seite 17), dass es kein Stahlwasser gäbe, in welchem die Menge des Eisensalzes die Menge der übrigen Bestandtheile übertreffe, ist also nicht vollkommen richtig.

phorsauren Natrons, sondern auch das basische Wasser desselben gegen Eisenoxydul ausgetauscht, der Niederschlag ist: $3\,FeO,PO_5$, ist sogenanntes basisches phosphorsaures Eisenoxydul (Rammelsberg). Nach Berzelius findet beim Eintröpfeln einer Lösung von Eisenvitriol in eine Lösung von phosphorsaurem Natron ganz dasselbe statt wie beim Eintröpfeln einer Kalklösung in die Lösung des Phosphorsäure-Salzes, es bildet sich nämlich ein Niederschlag von neutralem und basischem Oxydulsalze (Lehrbuch).

Durch Einwirkung der Luft, beim Filtriren, färbt sich das weifse phosphorsaure Eisenoxydul sehr schnell blau, und an der Luft getrocknet stellt es ein lebhaft blaues Pulver dar, das schon im Wasserbade einen Theil seines Wassers verliert und grün wird. Rammelsberg fand die Zusammensetzung dieses phosphorsauren Eisenoxyduloxyds der Formel: $2(\dot{\mathrm{F}}\mathrm{e}^3\overset{\cdot\cdot\cdot}{\ddot{\mathrm{P}}}+8\dot{\mathrm{H}})$ $+ (\dddot{\mathrm{F}}\mathrm{e}^3\overset{\cdot\cdot\cdot}{\ddot{\mathrm{P}}}{}^2 + 8\,\dot{\mathrm{H}})$ entsprechend. Auch in der Natur findet sich blaues phosphorsaures Eisenoxyduloxyd, durch Oxydation des Oxydulsalzes entstanden und noch entstehend, es führt die Namen Vivianit, Blaueisenerde, Eisenblau. Rammelsberg fand für den Vivianit die Formel: $6\,(\dot{\mathrm{F}}\mathrm{e}^3\overset{\cdot\cdot\cdot}{\ddot{\mathrm{P}}}+8\dot{\mathrm{H}}) + (\dddot{\mathrm{F}}\mathrm{e}^3\overset{\cdot\cdot\cdot}{\ddot{\mathrm{P}}}{}^2 + 8\,\dot{\mathrm{H}})$. Von dieser Formel unterscheidet sich die des künstlich dargestellten blauen Salzes dadurch, dass die letztere nur 2 Aeq. Oxydulsalz enthält, und da es vielleicht nur diese blaue Verbindung giebt, welche auch im Vivianit enthalten ist, so kann dessen Formel auch geschrieben werden: $4\,(\dot{\mathrm{F}}\mathrm{e}^3\overset{\cdot\cdot\cdot}{\ddot{\mathrm{P}}}+8\dot{\mathrm{H}}) + (2\,(\dot{\mathrm{F}}\mathrm{e}^3\overset{\cdot\cdot\cdot}{\ddot{\mathrm{P}}}+8\dot{\mathrm{H}})$ $+ (\dddot{\mathrm{F}}\mathrm{e}^3\overset{\cdot\cdot\cdot}{\ddot{\mathrm{P}}}{}^2 + 8\,\dot{\mathrm{H}}))$.

Der Vivianit ist isomorph mit der Kobaltblüthe: $\dot{\mathrm{C}}\mathrm{o}^3\overset{\cdot\cdot}{\dddot{\mathrm{A}}}\mathrm{s}+8\dot{\mathrm{H}}$, er ist deshalb also ursprünglich ebenfalls: $\dot{\mathrm{F}}\mathrm{e}^3\overset{\cdot\cdot\cdot}{\ddot{\mathrm{P}}} + 8\,\dot{\mathrm{H}}$ gewesen, allein er findet sich gewöhnlich nur in Afterkrystallen, die gleichwohl alle Kennzeichen ächter Krystalle, z. B. vollkommene Spaltbarkeit, besitzen. Ein Theil des Oxydulsalzes hat sich höher oxydirt und damit ist zugleich die blaue Farbe entstanden, 2 Aeq. desselben haben die Hälfte des Wassers gegen 3 Aeq. Sauerstoff ausgetauscht (Rammelsberg, Pogg. Ann. 64. 251 u. f.). Barreswill erhielt, durch Uebergiefsen des blauen schwefelsauren Eisenoxyduloxyds (Seite 573) mit phosphorsaurem Natron, ein blaues Salz, welches nicht durch Wasser zersetzt wurde.

Wässerige Phosphorsäure löst das Eisen unter Wasserstoffentwickelung anfangs zu dem sogenannten sauren Salze auf, bei

der Sättigung scheidet sich dann das sogenannte neutrale Salz als eine weifse Masse aus.

Phosphorsaures Ammoniumoxyd-Eisenoxydul: AmO 2 FeO, $_cPO_5$ + 2 HO, also dem Seite 465 aufgeführten Mangansalze völlig entsprechend, lässt sich auf folgende Weise darstellen. Zu einer eben bereiteten heifsen, etwas sauren, Auflösung von 14 Thln. Eisen in Salzsäure giebt man ein wenig schwefligsaures Ammoniak, hierauf eine ausgekochte heifse Auflösung von 100 Thln. des gewöhnlichen phosphorsauren Natrons, welches sogleich weifses hydratisches phosphorsaures Eisenoxydul fällt, und dann Ammoniakflüssigkeit bis zum geringen Uebermaafse, wonach man die Flasche, die von dem Gemische ganz gefüllt werden muss, fest verstopft. Mehr oder weniger schnell verwandelt sich der hydratische Niederschlag in glänzende grünliche Blättchen des fraglichen Salzes, welche schnell zu Boden sinken und sich dann, ohne durch Oxydation zersetzt zu werden, auf einem Filter sammeln und waschen lassen. Die Blättchen sind um so heller grün und gröfser, je besser die Einwirkung des Sauerstoffs bei ihrer Bildung abgehalten wurde; der Zusatz von schwefligsaurem Ammoniak dient zur Erreichung dieses Zweckes.

Phosphorsaures Eisenoxyd. Aus einer neutralen Auflösung von Eisenchlorid oder Eisenoxydsalz (Eisenalaun z. B.) fällt phosphorsaures Natron weifses phosphorsaures Eisenoxyd von der Formel: Fe_2O_3, PO_5 und, nach Rammelsberg, 4 Aeq. Wasser enthaltend. Die darüber stehende Flüssigkeit ist natürlich sauer. Giebt man zu einer Auflösung von Eisenvitriol so lange phosphorsaures Natron, bis ein bleibender Niederschlag sich bildet, und lässt man die Flüssigkeit nach dem Filtriren an der Luft stehen, so scheidet sich allmälig ein Niederschlag von gleicher Zusammensetzung aus.

Das phosphorsaure Eisenoxyd ist in verdünnten schwächeren Säuren, so z. B. in Essigsäure, unlöslich; es löst sich aber in den stärkeren Säuren, z. B. in Schwefelsäure und Salzsäure, sehr leicht auf. Neutralisirt man diese Auflösung, so scheidet sich wieder phosphorsaures Eisenoxyd aus (Seite 537), und selbst der Zusatz eines beträchtlichen Ueberschusses an Alkalien ist nicht im Stande, dem Niederschlage die Phosphorsäure vollständig zu entziehen, er wird aber in Folge eines Verlustes an Phosphorsäure braun (basisches Salz; nach Rammelsberg, mit Ammoniak niedergeschlagen: $\dddot{F}e^3 \overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{P}{}^2 + 16 \dot{H}$). Durch Kochen des hydratischen Nieder-

schlags mit concentrirter Kalilauge scheint indess die Phosphorsäure fast vollständig entfernt zu werden (Rammelsberg fand im Rückstande auf 15 Aeq. Eisenoxyd 1 Aeq. Phosphorsäure), und durch Schmelzen mit Alkalien und kohlensauren Alkalien erfolgt eine vollständige Trennung der Phosphorsäure vom Eisenoxyd. Giebt man zu einer Auflösung von phosphorsaurem Eisenoxyd Schwefelwasserstoffammoniak, so fällt Schwefeleisen nieder und die Phosphorsäure wird dadurch ebenfalls vollständig geschieden (Seite 537). Hat man in einer Auflösung neben Eisenoxyd eine geringere Menge von Phosphorsäure, als zur Bildung des oben erwähnten, sogenannten basischen (II. 1. S. 383 u. 385) phosphorsauren Eisenoxyds erforderlich ist, wie es nicht selten der Fall, so fällt natürlich beim Neutralisiren die Phosphorsäure ebenfalls mit nieder, indem der Niederschlag ein Gemenge von Eisenoxydhydrat und phosphorsaurem Eisenoxyd ist. Wie leicht zu erkennen, lässt sich daraus die Phosphorsäure wie aus dem reinen phosphorsauren Eisenoxyd entfernen.

Auf dies Verhalten hat man eine Methode der Bestimmung der Phosphorsäure gegründet. Man wägt genau eine solche Menge Eisendraht (Klavierdraht) ab, die mehr als hinreichend ist, um mit der zu bestimmenden Phosphorsäure phosphorsaures Eisenoxyd zu bilden, und berechnet, welchem Gewichte Eisenoxyd dieselbe entspricht, das heifst, wie viel Eisenoxyd das Eisen giebt, wenn es oxydirt wird (100 Eisen geben 143 Eisenoxyd). Man löst hierauf das Eisen in Salzsäure, verwandelt das Chlorür durch Salpetersäure in Chlorid und setzt die Auflösung zu der die Phosphorsäure enthaltenden Flüssigkeit. Beim Neutralisiren mit Ammoniak entsteht ein Niederschlag, welcher die ganze Menge der Phosphorsäure enthält*), man süfst denselben aufs Sorgfäl-

*) Es wird gewöhnlich gesagt, man solle durch ein Uebermaafs von Ammoniak fällen, wahrscheinlich damit der Niederschlag frei sei von basischem Chlorid. Thut man dies und setzt man dann zu der abfiltrirten Flüssigkeit eine Auflösung von Chlorammonium-Magnesium, so erhält man einen Niederschlag von phosphorsaurer Ammoniak-Magnesia. Durch diesen Umstand, welcher die Empfindlichkeit des Magnesiasalzes als Reagens auf Phosphorsäure darthut, wurde ich vor länger als zehn Jahren veranlasst, das fragliche Magnesiasalz allgemeiner als Fällungsmittel der Phosphorsäure anzuwenden. Auch wurde zu jener Zeit schon von mir festgesetzt, dass der Niederschlag durch ammoniakhaltiges Wasser auszusüfsen sei (siehe in Sprengel's Bodenkunde meine Anleitung zur Untersuchung der Ackererde).

tigste aus, trocknet, glüht und wägt ihn. Zieht man von diesem Gewichte das bekannte Gewicht des Eisenoxyds ab, so giebt die Differenz das Gewicht der Phosphorsäure an. Zur quantitativen Bestimmung der Phosphorsäure kann ich diese Methode nicht empfehlen, so ausgezeichnet sie unter Umständen zur Scheidung der Phosphorsäure aus einer Flüssigkeit ist. Der Grund ist schon in der Anmerkung auf voriger Seite angegeben; übersättigt man nämlich die Flüssigkeit mit Ammoniak, so erleidet man Verlust an Phosphorsäure, neutralisirt man dieselbe nur eben mit Ammoniak, so geht basisches Chlorid, oder wenn Schwefelsäure vorhanden, basisch schwefelsaures Eisenoxyd in den Niederschlag ein, und macht das Resultat unrichtig. Man muss daher die Phosphorsäure in dem Niederschlage bestimmen, entweder wie oben angegeben ist oder wie unten gezeigt werden wird.

Kommen in einer Flüssigkeit neben Phosphorsäure und Eisenoxyd gleichzeitig Kalk, Magnesia, Manganoxydul vor, welche beim Neutralisiren mit Ammoniak theilweis als Phosphorsäure-Salze mit niederfallen würden, so giebt man zu der Lösung Essigsäure, neutralisirt sie hierauf in der Kälte mit Ammoniak, so weit es, ohne einen permanenten Niederschlag zu erzeugen, geschehen kann und erhitzt dann bis zum Sieden, wodurch ein, Phosphorsäure enthaltender, Niederschlag entsteht, welcher rasch durch Filtriren entfernt und mit heifsem Wasser ausgesüfst werden muss. Ist dieser Niederschlag braun, so enthält er alle Phosphorsäure der Flüssigkeit, denn das Eisenoxyd kam dann in überwiegender Menge in derselben vor, ist er aber gelblich weifs, so besteht er aus sogenanntem basischen phosphorsauren Eisenoxyd: $\overset{\cdots}{\bar{F}}e\,\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\bar{P}}$, und man muss dann annehmen, dass noch Phosphorsäure in der abfiltrirten Flüssigkeit zurückblieb. Man giebt dann zu derselben etwas Eisenchloridlösung, neutralisirt auf angegebene Weise wieder mit Ammoniak und erhitzt, um einen zweiten und zwar braunen Niederschlag zu erhalten, aus welchem natürlich nur die Phosphorsäure bestimmt wird. Fehlt Mangan, oder ist die genaue Bestimmung desselben nicht nöthig, so kann man, beiläufig gesagt, nach Abscheidung des ersten Niederschlags, aus der abfiltrirten und möglichst neutralisirten Flüssigkeit, den Kalk (und das Manganoxydul) durch oxalsaures Kali fällen und dann die Flüssigkeit mit Ammoniak übersättigen, wo phosphorsaure Ammoniak-Magnesia niederfällt. Aus diesem Niederschlage kommt natürlich sowohl die Magnesia als auch die Phosphorsäure in Rechnung.

Die davon abgegangene Flüssigkeit wird nun meistens entweder noch Magnesia oder aber noch Phosphorsäure enthalten; man fällt sie hiernach resp. entweder mit phosphorsaurem Natron oder mit Chlorammonium-Magnesium.

Kommt neben dem Eisenoxyd auch Thonerde vor, so scheidet sich diese beim Erhitzen der mit Essigsäure versetzten und in der Kälte mit Ammoniak neutralisirten Flüssigkeit nicht ganz vollständig mit aus, wohl aber, wenn man die abfiltrirte Flüssigkeit nochmals mit Ammoniak fast neutralisirt und wieder erhitzt, oder, was bequemer ist, wenn man in der Flüssigkeit, aus welcher durch Sieden das phosphorsäurehaltige Eisenoxyd gefällt worden und welche nun viel freie Essigsäure enthält, ohne den Niederschlag abzufiltriren, die Essigsäure durch Ammoniak wiederum theilweis neutralisirt. Dieser Zusatz von Ammoniak zu der siedenden Flüssigkeit ist auch beim Vorkommen grofser Mengen von Eisenoxyd anzurathen, weil die grofse Menge von Essigsäure, welche in diesem Falle frei wird, stets etwas Eisenoxyd in Lösung erhält. — Vermischt man eine Auflösung von phosphorsaurem Eisenoxyd oder eines Gemisches von Eisenoxyd und phosphorsaurem Eisenoxyd (auch Thonerde) mit Weinsäure, so erzeugt Ammoniak in dieser Flüssigkeit keinen Niederschlag (Seite 537); setzt man dann Chlorammonium-Magnesium hinzu, so fällt phosphorsaure Ammoniak-Magnesia nieder. Auf diese Weise lässt sich oft bequem die Phosphorsäure nachweisen und auch quantitativ bestimmen *).

*) Diese Methode, die Phosphorsäure in Verbindung mit Thonerde und Eisenoxyd zu erkennen und zu bestimmen, wurde von mir, als ich die oben, in der Anmerkung auf Seite 583, erwähnte Anleitung zur Untersuchung der Ackererde bearbeitete, gefunden. Als Berzelius darüber im Jahresberichte (1835. 14. 167) referirte, fügte er hinzu, die Methode zeige kleine Mengen der Phosphorsäure nicht an, weil er irrthümlich voraussetzte, der Niederschlag sei nur in einer Flüssigkeit unlöslich, die Phosphorsäure-Salz enthalte. In dem neuesten Jahresberichte (1846. 26. 231) rühmt Berzelius die Arbeit von Fresenius über die Löslichkeits-Verhältnisse der phosphorsauren Ammoniak-Magnesia, ohne meiner zu erwähnen und ohne zu sagen, dass er, Berzelius, es gewesen, welcher die von mir vorgeschlagene Methode zur Bestimmung der Phosphorsäure in der phosphorsauren Thonerde in Misscredit gebracht. In der fraglichen Anleitung zur Bodenkunde, welche Fresenius genau kennt, ist bei der Bestimmung der Phosphorsäure durch das Magnesiasalz, überall zu lesen, dass der Niederschlag mit ammoniakhaltigem Wasser auszusüfsen sei. Bei Gelegenheit der Veröffentlichung die-

Phosphorigsaures Eisenoxydul. Giebt man, bei abgehaltener Luft, zu einer Auflösung von Eisenvitriol eine Auflösung von phosphorigsaurem Ammoniak, wie sie durch Auflösen von Phosphorsuperchlorür in Wasser (II. 1. S. 362) und Neutralisiren mit Ammoniak erhalten wird, so entsteht ein weifser Niederschlag von phosphorigsaurem Eisenoxydul, der sich beim Filtriren und Trocknen sehr leicht oxydirt und beim Erhitzen in einer Retorte unter Feuererscheinung Wasserstoffgas giebt. Phosphorigsaures Eisenoxyd wird auf ähnliche Weise aus einer Auflösung von Eisenalaun als weifser Niederschlag erhalten, der beim Erhitzen in einer Retorte unter Erglimmen phosphorhaltiges Wasserstoffgas ausgiebt (H. Rose).

Unterphosphorigsaures Eisenoxydul. Eisen löst sich in wässeriger unterphosphoriger Säure unter Entwickelung von Wasserstoffgas. Die Auflösung giebt beim Verdampfen im Vacuo eine hellgrüne Krystallmasse. Frisch gefälltes Eisenoxydhydrat verwandelt sich in wässeriger unterphosphoriger Säure langsam in schwer lösliches weifses unterphosphorigsaures Eisenoxyd, das beim Erhitzen entzündliches Phosphorwasserstoffgas liefert. Erhitzt man das Oxydhydrat mit der Säure, so entsteht eine Auflösung von unterphosphorigsaurem Eisenoxydul und phosphorsaures Eisenoxyd bleibt ungelöst.

Borsaures Eisenoxydul wird durch Boraxlösung aus einer Auflösung von Eisenvitriol niedergeschlagen. Dem Niederschlage wird schon durch Wasser der gröfste Theil der Säure entzogen. Borsaures Eisenoxyd ist ein unlösliches gelbes Pulver, das in hoher Temperatur zu einem Glase schmilzt (Berzelius).

Kieselsaures Eisenoxydul und Eisenoxyd. Eisenoxydul und Eisenoxyd verbinden sich mit Kieselsäure in mehreren Verhältnissen. Die beim Frischen des Eisens fallenden Schlacken, sowohl die Rohschlacke als auch die Gahrschlacke (S. 501 u. 502),

ser Scheidungsmethode der Phosphorsäure in Schweigger's Journal führte ich an, dass es mir gelungen sei, mit Hülfe derselben die Phosphorsäure in mehren Brunnenwässern Braunschweigs leicht aufzufinden und quantitativ zu bestimmen und sagte dabei: »Directe Versuche haben nun bestätigt, dass der phosphorsaure Kalk in Kohlensäure wie in einer andern Säure mit ziemlicher Leichtigkeit sich auflöst. Es ist dies eine Erscheinung, welche für die Agriculturchemie von Wichtigkeit ist, und deren auch schon Sprengel in seiner Chemie für Landwirthe Erwähnung thut.«

enthalten kieselsaures Eisenoxydul. Das vulcanische Eisenglas und der Chlorophaeit sind drittelkieselsaures Eisenoxydul: $\dot{Fe}^3\dddot{Si}$. Kieselsaures Eisenoxydul macht einen Bestandtheil mancher Bohnerze aus. In Verbindung mit kieselsaurem Eisenoxyd stellt es das Mineral Hisingerit dar; es bildet, so wie das kieselsaure Eisenoxyd, mit anderen Silicaten zahlreiche Mineralien, und sehr häufig vertreten Eisenoxydul und Eisenoxyd in Silicaten die mit ihnen isomorphen Basen (Augit, Granat).

Wird ein Krystall von Eisenvitriol in eine Auflösung von Kieselfeuchtigkeit gelegt (Seite 143), so wächst an dem Krystalle eine grauweifse Vegetation aus, welche den Namen Eisenbaum, *Arbor Martis,* erhalten hat. Die Bildung desselben kommt dadurch zu Stande, dass sich bei der Fällung durch das kohlensaure und kieselsaure Kali der Kieselfeuchtigkeit Kohlensäure entwickelt, und dass der Niederschlag das hervordringende Gas in Gestalt einer am Ende geschlossenen Röhre umgiebt, welche von der Basis ab unaufhörlich nachwächst. Die entstehende Verbindung ist nach Mulder: $\dot{Ka}\dddot{Si} + \dot{Fe}^6\dddot{Si}$, sie oxydirt sich höher, sobald sie an die Luft kommt (Berzelius' Lehrbuch).

Eisenoxydul-Aluminat: $\dot{Fe}\ddot{Al}$ findet sich in dem spinellartigen Minerale Pleonast: $\widetilde{\dot{Fe}\,\dot{Mg}}\,\ddot{Al}$.

Eisencyanür: FeCy, und Eisencyanid: Fe_2Cy_3. Es ist schon oben Seite 561 angeführt worden, dass die Verbindungen des Eisens mit Cyan vollkommen rein, im isolirten Zustande, wahrscheinlich noch nicht gekannt seien. Das Cyanür soll als graugelbes Pulver zurückbleiben, wenn man Ammonium-Eisencyanür in Destillationsgefäfsen gelinde erhitzt. Robiquet will es durch Uebergiefsen von frisch gefälltem Berlinerblau mit Schwefelwasserstoffwasser dargestellt haben. Der blaue Niederschlag wird weifs, und es bilden sich, nach ihm, allmälig kleine gelbe Krystalle des Cyanürs. Berzelius konnte diese nicht erhalten. Tröpfelt man eine Auflösung von Cyankalium in eine Auflösung von Eisenvitriol, so entsteht ein gelbrother Niederschlag, der sich im Uebermaafs von Cyankalium und besonders leicht auf Zusatz von Kalilauge auflöst. Die gelbe Lösung enthält Blutlaugensalz (siehe unten). Der weifse Niederschlag, welcher durch Blutlaugensalz in einer Auflösung von Eisenvitriol, überhaupt von einem Eisenoxydulsalze hervorgebracht wird, enthält Cyankalium neben Eisencyanür. — In der Lösung eines Eisenoxydsalzes bringt Cyan-

kalium einen rothbraunen, dem Eisenoxydhydrat ähnlichen Niederschlag hervor, der sich selbst in viel überschüssigem Cyankalium nicht vollständig auflöst. Die Flüssigkeit enthält Blutlaugensalz. Durch Vermischen einer Auflösung des rothen Blutlaugensalzes mit Kiesel-Eisenfluorid (Seite 560) bis zur vollständigen Abscheidung des Kaliums als Kieselfluorkalium wird eine braune Lösung von Eisencyanid erhalten werden, die sich beim Eintrocknen zersetzt (Berzelius). Kocht man eine Auflösung von Wasserstoff-Eisencyanid (Ferricyanwasserstoffsäure), so scheidet sich, nach Posselt, ein dunkelgrünes Pulver aus, welches nach ihm $Fe_2Cy_3 + 3 HO$ ist und nach Berzelius eine besondere Modification des Cyanids enthält. Im Verlaufe des Folgenden wird hiervon weiter geredet werden.

Die, in Wasser leicht löslichen, Cyanüre der Alkalimetalle, also das Cyankalium, Cyannatrium und Cyanammonium, haben eine entschiedene Neigung, mit den, meistens in Wasser unlöslichen, Cyanüren und Cyaniden der Erzmetalle auflösliche und gewöhnlich gut krystallisirende Verbindungen zu geben. Nach dem wesentlich verschiedenen Verhalten, welches diese Verbindungen zeigen, zerfallen dieselben in zwei Gruppen.

Aus den Auflösungen der Verbindungen der einen Gruppe scheiden nämlich stärkere Säuren das negative Cyanür ab, indem sie das alkalische Cyanür, also das Auflösungsmittel für jenes, unter Entwickelung von Cyanwasserstoffsäure, zersetzen. Das abgeschiedene Cyanür ist in überschüssig zugesetzter Säure bald unlöslich, bald schwerlöslich, bald leichtlöslich, das heifst, es wird von dem Ueberschuss der Säure entweder nicht oder schwierig oder leicht zerlegt. Schwefelwasserstoff (und Schwefelwasserstoff-Ammoniak) fällt aus den Lösungen der Verbindungen dieser Gruppe das Metall des negativen Cyanürs, als Schwefelmetall unter gleichzeitiger Bildung von Cyanwasserstoffsäure. Es gehören hierher die Verbindungen des Cyankaliums (resp. des Cyannatriums und Cyanammoniums) mit Cyansilber, Cyannickel, Cyanzink, Cyancadmium, Kupfercyanür, Palladiumcyanür, auch mit Platincyanid. Bezeichnet man mit R das Metall des positiven Cyanürs (des alkalischen Cyanürs), mit M das Metall des negativen Cyanürs, so ist die Formel für die Verbindungen dieser Gruppe im Allgemeinen: $RCy + MCy$, das heifst, die Verbindungen bestehen aus je einem und einem Aequivalente der beiden Cyanüre. Cyansilber z. B. wird von einer Auflösung des Cyankaliums mit grofser Leichtigkeit aufgenommen, die Auflösung enthält KaCy

+ AgCy. Eine Auflösung derselben Verbindung wird erhalten, wenn man zu der Auflösung eines Silbersalzes so viel von einer Auflösung von Cyankalium giebt, bis der anfangs entstehende Niederschlag vollständig wieder gelöst ist. Durch Salpetersäure wird die Auflösung dieser Verbindung leicht und vollständig zersetzt, das Cyansilber wird abgeschieden, und Schwefelwasserstoff fällt aus der Auflösung Schwefelsilber. Aus der Auflösung eines Nickelsalzes, als anderes Beispiel, schlägt Cyankalium blassgrünes Cyannickel nieder, das von überschüssigem Cyankalium leicht aufgelöst wird. Die Auflösung enthält KaCy + NiCy und kann natürlich auch direct durch Auflösen von Cyannickel in Cyankalium-Lösung dargestellt werden. Salzsäure, Salpetersäure und Schwefelsäure fällen das Cyannickel aus der Auflösung, zersetzen nämlich das Cyankalium als wenn dasselbe frei wäre, und entziehen so dem Cyannickel das Auflösungsmittel. Schwefelammonium fällt aus der Auflösung Schwefelnickel.

Die Verbindungen dieser Gruppe verhalten sich, wie man sieht, im Allgemeinen als den Doppelchlorüren, Doppeljodüren analoge Doppelcyanüre. Schwefelammonium zersetzt z. B. das Kalium-Nickelcyanür gerade so wie es das Kalium-Eisenchlorür zersetzt. Dass die Alkalien aus den negativen Cyanüren dieser Verbindungen nicht Metalloxyd fällen, kann nicht auffallen, wenn man berücksichtigt, dass z. B. aus der Lösung von Ammonium-Magnesiumchlorür durch die Alkalien ebenfalls nicht Magnesia gefällt wird, und wenn man sich erinnert, dass manche organische Körper das Gefälltwerden der Metalloxyde durch Alkalien verhindern. Bemerkt zu werden verdient aber, dass durch die Auflösungen dieser Doppelcyanüre in den Auflösungen der Salze der alkalischen Erden, Erden und Erzmetalloxyde häufig Niederschläge hervorgebracht werden, in denen sich das negative Cyanür des Doppelcyanürs findet. Eine Auflösung von Kalium-Cadmiumcyanür z. B. fällt aus einer Auflösung von essigsaurem Bleioxyd einen weifsen krystallinischen Niederschlag, welcher Cyan, Blei und Cadmium enthält. Der Niederschlag kann nicht von constanter Zusammensetzung erhalten werden, weil er durch Wasser Zersetzung erleidet (Rammelsberg). Bei vielen Fällungen dieser Art scheint das Cyankalium der Doppelcyanüre wie im freien Zustande auf das Metallsalz zu wirken und der Niederschlag oft ein Gemenge des neu entstandenen Cyanürs und des negativen Cyanürs des Doppelcyanürs zu sein; bei anderen scheinen aber auch constante und bestimmte Verbindungen zu entstehen, so z. B.

wenn eine Auflösung von Kalium-Goldcyanür: KaCy + AuCy oder Kalium-Goldcyanid: KaCy + Au_2Cy_3 zu einer Silberlösung gesetzt wird (Himly).

Auf die Auflösungen der Verbindungen der andern Gruppe wirken Säuren bei gewöhnlicher Temperatur gar nicht ein, sie scheiden das negative Cyanür nicht ab, und eben so wenig fällen Schwefelwasserstoff oder Schwefelwasserstoff-Ammoniak das Metall des negativen Cyanürs als Schwefelmetall, sie sind ohne alle Wirkung darauf. Es gehören hierher die Verbindungen des Cyankaliums (resp. auch Cyannatriums, Cyanammoniums) mit Eisencyanür und Eisencyanid, mit Kobaltcyanid, Mangancyanür und Mangancyanid, mit Urancyanid, mit Chromcyanid (Iridiumcyanür?). Die allgemeinen Formeln für diese Verbindungen sind, unter Benutzung der oben erläuterten Zeichen: 2RCy + MCy und 3RCy + M_2Cy_3. — Die am längsten und am besten gekannten Verbindungen dieser Art sind das gelbe und rothe Blutlaugensalz: 2 KaCy + FeCy und 3 KaCy + Fe_2Cy_3, und man pflegt deshalb die analogen Verbindungen im Allgemeinen als Verbindungen vom Typus des gelben und rothen Blutlaugensalzes zu bezeichnen. Es ist oben gesagt worden, dass eine Auflösung von Cyankalium in einer Auflösung von Eisenvitriol einen gelbrothen Niederschlag hervorbringe und dass ein Uebermaafs jener den Niederschlag auflöse. Diese Auflösung enthält nun das gelbe Blutlaugensalz, Kalium-Eisencyanür von der Formel: 2 KaCy + FeCy. Aus dieser Auflösung scheiden Säuren das Eisencyanür nicht ab, sie zerlegen das Cyankalium der Verbindung nicht, entwickeln bei gewöhnlicher Temperatur keine Cyanwasserstoffsäure daraus, und eben so fällt Schwefelammonium das Eisen des Eisencyanürs nicht als Schwefeleisen, es wirkt nicht darauf. Weder Alkalien noch kohlensaure Alkalien schlagen daraus Eisenoxydul nieder (siehe oben). In den Auflösungen der Erzmetall-Salze werden durch diese Auflösung, — natürlich auch durch die Auflösung des reinen Blutlaugensalzes oder eines analogen auflöslichen Salzes, z. B. des Natrium- oder Ammoniumsalzes — Niederschläge hervorgebracht, welche eine der Zusammensetzung des Blutlaugensalzes genau entsprechende Zusammensetzung haben, in denen nämlich das Kalium des Blutlaugensalzes ausgetauscht ist gegen das Metall der Salzlösung. In einer Auflösung von essigsaurem Bleioxyd entsteht z. B. ein Niederschlag, welcher nach der Formel: 2 PbCy + FeCy zusammengesetzt ist, in der Auflösung von schwefelsaurem Kupferoxyd ein Niederschlag: 2 CuCy + FeCy. Giebt man zu der Auflösung

des Blutlaugensalzes: 2 KaCy, FeCy, Weinsäure in gehöriger Menge, so findet eine Ausscheidung des Kaliums in der Form von zweifach weinsaurem Kali, von Weinstein, statt, indem das Kalium gegen den Wasserstoff des Hydratwassers der Weinsäure ausgetauscht wird, und es resultirt eine Auflösung, worin 2 HCy + FeCy, also Wasserstoff-Eisencyanür, eine Verbindung von 2 Aeq. Cyanwasserstoffsäure und 1 Aeq. Eisencyanür, enthalten ist. In dieser Verbindung hat die Cyanwasserstoffsäure alle ihre charakteristischen Eigenschaften verloren, namentlich auch die energische Wirkung auf den Organismus. Rührt man das Bleisalz: 2 PbCy + FeCy, in Wasser, und leitet man Schwefelwasserstoff durch die Flüssigkeit, so wird nur das Cyanblei zersetzt, es entsteht Schwefelblei und die Flüssigkeit enthält ebenfalls die Wasserstoffverbindung. Das rothe Blutlaugensalz, das Kalium-Eisencyanid von der Formel: 3 KaCy + Fe_2Cy_3 bringt in einer Auflösung von essigsaurem Bleioxyd einen correspondirenden Niederschlag von 3 PbCy + Fe_2Cy_3 hervor, der durch Schwefelsäure zersetzt (Schwefelwasserstoff ist hier nicht anwendbar, weil es auf das Eisencyanid ähnlich wie auf Eisenchlorid wirkt, nämlich dasselbe in Cyanür verwandelt), eine Auflösung von 3 HCy + Fe_2Cy_3 liefert, und diese Verbindung kann auch durch Zersetzung des rothen Blutlaugensalzes mittelst Weinsäure oder Kieselflusssäure erhalten werden.

Wie die Verbindungen des Cyankaliums mit Eisencyanür und Eisencyanid verhalten sich nun im Allgemeinen auch die Verbindungen desselben mit Mangancyanür und Mangancyanid, mit Kobaltcyanid, mit Chromcyanid und Urancyanid. Wir haben oben gesehen, dass Cyankalium in der Auflösung eines Nickeloxydulsalzes einen Niederschlag von Cyannickel hervorbringt, der von einem Uebermaafse des Cyankaliums zu Kalium-Nickelcyanür: KaCy + NiCy gelöst wird, dass Säuren aus dieser Auflösung das Cyannickel wieder abscheiden und dass Schwefelwasserstoff-Ammoniak Schwefelnickel daraus fällt. Das Kobalt, ein dem Nickel in den meisten Beziehungen so ähnliches Metall, verhält sich in dieser Hinsicht ganz abweichend. Giebt man zu der Auflösung eines Kobaltoxydulsalzes eine Auflösung von Cyankalium, so entsteht ein Niederschlag, der im Uebermaafse von Cyankalium ebenfalls leicht löslich ist, erwärmt man diese Lösung unter Zusatz von etwas Kalilauge mit Cyanwasserstoffsäure, so entsteht in derselben die dem rothen Blutlaugensalze analoge Verbindung von Cyankalium und Kobaltcyanid: 3 KaCy + Co_2Cy_3, welche weder

durch Säuren in der Kälte, noch durch Schwefel-Ammonium eine Zersetzung erleidet. Man muss die Flüssigkeit mit Zusatz von Salpeter eindampfen und den Rückstand glühen, um das Kobalt daraus wieder zu erhalten. Eine Auflösung des Kalium-Kobaltcyanids erzeugt nun in der Auflösung eines Nickelsalzes einen bläulichweifsen Niederschlag, welcher an der Stelle des Kaliums Nickel enthält, nämlich Nickel-Kobaltcyanid: $3\ NiCy + Co_2Cy_3$ ist.

Man erkennt, wie sehr das Verhalten dieser zweiten Gruppe von Doppelcyanüren abweicht von dem Verhalten der ersten Gruppe. Die beiden Cyanüre erscheinen darin viel fester gebunden, so dass sie der Einwirkung sehr kräftig zersetzender Agentien widerstehen. Säuren, welche aus dem Cyankalium eines Doppelcyanürs der ersten Gruppe schon bei gewöhnlicher Temperatur Cyanwasserstoffsäure entwickeln, sind scheinbar ohne eine solche Wirkung auf das Cyankalium eines Doppelcyanürs der zweiten Gruppe. Giebt man z. B. zu der Auflösung von Kalium-Nickelcyanür Salzsäure, so enthält dieselbe freie Cyanwasserstoffsäure, giebt man im andern Falle zu der Auflösung von Kalium-Eisencyanür oder Kalium-Eisencyanid Salzsäure, so enthält dieselbe keine freie Cyanwasserstoffsäure, erst beim Erhitzen tritt dieselbe auf. Die Ursache hiervon ist, dass die im letzten Falle durch Zersetzung des Cyankaliums auftretende Cyanwasserstoffsäure sogleich mit dem negativen Cyanür zu den oben erwähnten auflöslichen Wasserstoffverbindungen: $2\ HO, MCy$ und $3\ HO, M_2Cy_3$ zusammentritt, denen die Eigenschaften der Cyanwasserstoffsäure abgehen. Daraus erklärt sich auch, weshalb durch die Säure keine Ausscheidung des negativen Cyanürs erfolgt, wie in den Doppelcyanüren der ersten Gruppe. Schwefelwasserstoff und Schwefelalkalimetalle, welche das Metall des negativen Cyanürs der Doppelcyanüre der ersten Gruppe als Schwefelmetall abscheiden, wenn dies überhaupt aus seiner Salzlösung dadurch fällbar ist, sind ohne Wirkung auf das Metall des negativen Cyanürs der Doppelcyanüre der zweiten Gruppe. Die Niederschläge, welche durch die auflöslichen Doppelcyanüre der ersten Gruppe in verschiedenen Metallsalzlösungen entstehen, sind sehr veränderlich, meist leicht zersetzbar und erscheinen oft nur als Gemenge, während die Niederschläge, welche die auflöslichen Doppelcyanüre der zweiten Gruppe in verschiedenen Metallsalzlösungen hervorbringen, genau eine der des Fällungsmittels correspondirende Zusammensetzung haben und sich durch aufserordentliche Beständigkeit auszeichnen. Der durch Blutlaugensalz in Kupferoxydlösungen z. B. entstehende braun-

rothe Niederschlag von Kupfer-Eisencyanür: $2\,CuCy + FeCy$ verträgt selbst die Behandlung mit starker Salpetersäure, ohne Zersetzung zu erleiden. Mit Kalilauge behandelt giebt er Kupferoxyd und eine Lösung von Blutlaugensalz.

Dies von dem Verhalten der Doppelcyanüre der ersten Gruppe so sehr abweichende Verhalten der Doppelcyanüre der zweiten Gruppe hat Veranlassung gegeben, sich die Constitution derselben als ganz abweichend von der Constitution jener zu denken. In der ersten Abtheilung dieses Bandes, bei dem Cyan, Seite 596, sind die verschiedenen Ansichten zusammengestellt, welche man über die Constitution dieser interessanten Gruppe von Verbindungen ausgesprochen hat, und da das gelbe und rothe Blutlaugensalz als die Typen dieser Gruppen von Verbindungen gelten können, so sind diese zur Erläuterung dieser Ansichten gewählt worden. Porret schon hielt, wie am angeführten Orte gesagt, die Säure des Blutlaugensalzes für bestehend aus Blausäure und Eisen und nannte dieselbe eisenhaltige Chyaziksäure — *(Ferrureted chyazic acid)*, welcher Namen später in Eisenblausäure umgeändert wurde. Mit dieser Ansicht über die Constitution des Blutlaugensalzes stimmt im Allgemeinen die Ansicht von Gay-Lussac und Liebig überein. Dieselben glauben nämlich das Eisen mit der ganzen Menge des Cyans des Salzes zu einem (zweibasischen) zusammengesetzten Radicale: Ferrocyan (Liebig, *Cyanoferre* Gay-Lussac): Cy_3Fe oder C_6N_3Fe oder Cfy verbunden, wodurch das Salz zu einem einfachen Haloidsalze, zu Ferrocyankalium wird.

Kalium-Eisencyanür	Ferrocyankalium (Kaliumferrocyanür)
$2\,KaCy + FeCy$.	$Ka_2\,(Cy_3Fe)$ oder Ka_2Cfy.

Das rothe Blutlaugensalz enthält, dieser Ansicht entsprechend, ein anderes (dreibasisches) zusammengesetztes Radical: Ferricyan (Liebig schreibt Ferridcyan), bestehend aus allem Cyan und Eisen des Salzes: $C_{12}N_6Fe_2$ oder Cy_6Fe_2, also von gleicher procentischer Zusammensetzung mit dem Ferrocyan, aber von doppelt so hohem Aequivalente und daher polymer mit diesem.

Kalium-Eisencyanid	Ferricyankalium (Kaliumferricyanid)
$3\,KaCy + Fe_2Cy_3$.	$Ka_3\,(Cy_6Fe_2)$.

Das Wasserstoffeisencyanür und Wasserstoffeisencyanid sind die Wasserstoffsäuren dieser zusammengesetzten Radicale, sind Ferrocyanwasserstoffsäure *(acide hydro-cyanoferrique)* und Ferricyanwasserstoffsäure.

Wasserstoffeisencyanür	Ferrocyanwasserstoffsäure
$2\,HCy + FeCy$.	$H_2\,(Cy_6Fe)$.
Wasserstoffeisencyanid	Ferricyanwasserstoffsäure
$3\,HCy + Fe_2Cy_3$.	$H_3\,(C_{12}Fe_2)$.

Die analogen Verbindungen des Mangancyanürs und Mangancyanids, des Kobaltcyanids, Chromcyanids und Urancyanids müssen natürlich resp. dem Ferrocyan und Ferricyan analog zusammengesetzte Radicale enthalten, in denen anstatt des Eisens resp. Mangan, Kobalt, Chrom und Uran vorkommt. Das Kalium-Kobaltcyanid: $3\,KaCy + Co_2Cy_3$ ist hiernach: Cobalticyankalium oder Kalium-Cobalticyanid; das Chromsalz ist Kalium-Chromicyanid. Das dem gelben Blutlaugensalze entsprechende Mangansalz ist Kalium-Manganocyanür: $Ka_2(Cy_3Mn)$, das dem rothen Blutlaugensalze entsprechende Mangansalz (Seite 460) ist Kalium-Manganicyanid: $Ka_3(Cy_6Mn_2)$.

Nach Graham kann man sich die 3 Aequivalente Cyan des gelben Blutlaugensalzes zu einem Aequivalente eines neuen dreibasischen, und, wie man sieht, dem Cyan polymeren, zusammengesetzten Radicals vereinigt denken, für welches er den Namen Prussin vorgeschlagen hat (*prussic acid* ist Blausäure), der besser in Prussian umgewandelt werden kann ($C_6N_3 = Pr$).

Kalium-Eisencyanür	Prussiankalium (Kaliumprussianür)
$2\,KaCy + FeCy$.	$(Ka_2Fe)Pr$.

In dem Wasserstoffeisencyanür, der Ferrocyanwasserstoffsäure Liebig's, befinden sich 2 Aeq. Wasserstoff an der Stelle von 2 Aeq. Kalium des Salzes: $(H_2Fe)Pr$. Das rothe Blutlaugensalz ist ein Doppelsalz von Kaliumprussianür und Eisenprussianid.

Kaliumeisencyanid	Kalium-Eisenprussianid
$3\,KaCy + Fe_2Cy_3$.	$Ka_3Pr + Fe_2Pr$.

Berzelius sagt in seinem Lehrbuche (Bd. III. S. 564): der saure Geschmack und die sauren Eigenschaften, welche das Wasserstoffeisencyanür: $2\,HCy + FeCy$ im höhern Grade als freie Cyanwasserstoffsäure hat, scheinen allerdings die Ansicht, dass dasselbe die Wasserstoffsäure eines aus Kohlenstoff, Stickstoff und Eisen bestehenden Radicals (Ferrocyan) sei, zu unterstützen; ziehe man aber in Betracht, dass ganz dieselben Salze, welche durch Sättigen dieser Säure mit Basen gebildet werden, auch durch unmittelbare Vereinigung des Eisencyanürs mit den Cyanüren von Kalium, Barium, Calcium u. s. w. erhalten werden, so sei die Frage sogleich entschieden, und es zeige sich, dass das bestimmte

Vereinigungsstreben des Eisencyanürs zu anderen Cyanüren, das electronegative Verhalten der damit verbundenen Cyanwasserstoffsäure gegen Basen bedeutend vermehre, d. h. dass es ihr bestimmtere saure Eigenschaften gebe, als sie ohne diese Verbindung besitze. Die Verbindung sei von derselben Art, wie die sauren Salze der Fluorwasserstoffsäure mit den Fluorüren von Kalium, Natrium und Ammonium (II. 2. S. 64) oder die derselben Wasserstoffsäure mit den Fluoriden mehrerer Metalle, z. B. die Kiesel-, Titan-, Tantal-Fluorwasserstoffsäure (II. 1. S. 558). Der erste Theil dieses Satzes soll, so scheint mir es wenigstens, geradezu die Ansicht aussprechen, dass die Verbindung 2HCy + FeCy, so wie die analogen Salze, Doppelcyanüre seien, und dies zeigt auch der von Berzelius für die fragliche Verbindung vorangestellte Name: Wasserstoff-Eisencyanür an. Die Hinweisung auf und Vergleichung mit der Kieselfluorwasserstoffsäure u. s. w., im letzten Theile des Satzes, stellt aber das Wasserstoff-Eisencyanür unter die gepaarten Säuren, macht dasselbe zu Cyanwasserstoffsäure, welche Eisencyanür als Paarling enthält, also, wenn man will, zu Eisen-Cyanwasserstoffsäure, da Berzelius, wo er die Namen Kiesel-Fluorwasserstoffsäure, Titan-Fluorwasserstoffsäure u. s. w. gebraucht und bei der Kieselfluorwasserstoffsäure (Lehrbuch I. S. 813) ausdrücklich von einer gepaarten Säure redet, eben so wie bei der Borfluorwasserstoffsäure (Lehrbuch I S. 806). Das Blutlaugensalz und die analogen Salze werden hiernach Cyanüre, welche Eisencyanür als Paarling enthalten.

Ich habe oben ausführlich darzulegen gesucht, dass die Doppelcyanüre ihrem Verhalten nach in zwei Gruppen zerfallen (wie es, beiläufig gesagt, Haidlen und Fresenius in ihrer schönen Arbeit über die Anwendung des Cyankaliums zur chemischen Analyse angedeutet haben; Liebig's Ann. 44. S. 138), und dass sich nur die Doppelcyanüre der ersten Gruppe wie wirkliche Doppelsalze verhalten, die der zweiten Gruppe ein abweichendes und eigenthümliches Verhalten zeigen. Es scheint mir beim jetzigen Stande der Wissenschaft gerechtfertigt, dieses eigenthümliche Verhalten durch eine eigenthümliche Constitution zu erklären. Ob es aber richtiger ist, von besonderen zwei- und dreibasischen zusammengesetzten Radicalen oder von gepaarten Verbindungen zu reden, wage ich nicht zu entscheiden.

Wenn ich daher in dem Folgenden, wo die Verbindungen, welche das Eisencyanür und Eisencyanid mit anderen Cyanüren bilden, besprochen werden sollen, das gelbe Blutlaugensalz unter

dem Namen Kalium-Eisencyanür, das rothe Blutlaugensalz unter dem Namen Kalium-Eisencyanid und die analogen Verbindungen unter entsprechenden Namen aufführe, will ich dadurch keineswegs entschieden ausdrücken, dass mir diese Verbindungen in der That als den Doppelchloriden u. s. w. analoge Doppelcyanüre erscheinen. Ich stelle die angedeuteten Namen voran, weil sie weniger als andere eine theoretische Ansicht involviren.

Kalium-Eisencyanür (Cyaneisenkalium, Blutlaugensalz, blausaures Eisenkali, fälschlich auch wohl blausaures Kali): 2 KaCy + FeCy. — Ferrocyankalium: Ka_2Cfy oder $Ka_2(Cy_3Fe)$. — Atomgewicht oder Aequivalent: 2305,4 oder 184,4 (2303, wenn N = 175). Krystallisirt: + 3 HO; Atomgewicht oder Aequivalent: 2642,9 oder 211,4. —

Das Blutlaugensalz, dem Chemiker so wichtig als Ausgangspunkt für die Gewinnung aller anderen Cyan-Verbindungen wird, wegen der ausgedehnten technischen Benutzung, namentlich zur Darstellung von Farben und in der Färbekunst, auch wegen der Benutzung zu galvanoplastischen Processen, in grofser Menge fabrikmäfsig bereitet *). Die Materialien zur Bereitung sind Pottasche, Kohle aus knochenfreien thierischen Substanzen, aus Hufen, Klauen, Horn-, Haut-, Leder-, Fleisch-Abfällen, getrocknetem Blute u. a. — weshalb mit der Fabrikation des Blutlaugensalzes zweckmäfsig die Fabrikation von Salmiak verbunden wird (II. 1. S. 203) — und Eisenfeilspähne oder Eisenhammerschlag. Man bringt die Pottasche in grofsen gusseisernen Schmelzschalen zum Schmelzen, trägt das Gemenge aus Kohle und Eisen unter starkem Umrühren ein, und zwar nach und nach, in kleinen Antheilen, um Erstarrung durch zu starke Abkühlung zu vermeiden, nimmt die Schmelze, nach beendeter Reaction, aus den Schalen, zieht sie, nach dem Erkalten, mit Wasser aus, verdampft die Lauge zur Krystallisation und reinigt die erhaltenen unreinen Krystalle durch Umkrystallisiren. Auf 100 Thle. Pottasche werden 80—100 Thle. Thierkohle und 2 — 4 Thle. Eisen genommen. Anstatt der Thierkohle lassen sich auch die unverkohlten, stark getrockneten thierischen Substanzen anwenden. (Ueber die Darstellung des Blutlaugensalzes im Grofsen siehe Annal. d. Chem. u. Pharm. 23. 160.)

Die Bildung des Cyans bei der Fabrikation des Blutlaugensalzes auf angegebene Weise ist schon Thl. II. 1. S. 564 bespro-

*) Runge giebt an, dass die chemische Fabrik zu Oranienburg bei Berlin, welche vor zehn Jahren nur 20,000 Pfd. des Salzes producirt habe, jetzt jährlich über 200000 Pfd. desselben liefern (Grundriss der Chemie).

chen worden. Die Thierkohle, weit reicher an Kohlenstoff als das Cyan, reducirt beim Zusammentreffen mit dem schmelzenden kohlensauren Kali Kalium aus diesem Salze, indem ein Theil ihres Kohlenstoffs mit dem Sauerstoff des Kalis und der Kohlensäure Kohlenoxyd bildet, dessen Entweichen heftiges Aufschäumen der Schmelze verursacht; das reducirte Kalium aber disponirt den Stickstoff der Thierkohle mit einem andern Theile Kohlenstoff zu Cyan zusammenzutreten, mit welchem es sich zu Cyankalium vereinigt. Werden anstatt der Thierkohle unverkohlte thierische Substanzen angewandt, so bildet sich aufser auf diese Weise noch auf eine andere Weise Cyankalium; das bei der Zersetzung derselben in hoher Temperatur auftretende Ammoniak giebt nämlich Cyankalium, wenn es mit einem glühenden Gemenge aus kohlensaurem Kali und Kohle zusammentrifft (a. a. O.).

Liebig (Artikel Blutlaugensalz im chemischen Handwörterbuch und Annal. d. Chem. u. Pharm. 38. 20) hat darauf aufmerksam gemacht, dass das Verhalten des Blutlaugensalzes in der Glühhitze den Gedanken nicht aufkommen lassen könne, es bilde sich dasselbe bei der beschriebenen Operation in der glühenden Schmelze. Dies Verhalten ist Seite 67 bei dem Cyankalium ausführlich beschrieben worden. Erhitzt man nämlich Blutlaugensalz in einem Tiegel bis zum Glühen, so wird das Eisencyanür zersetzt, es entweicht Stickstoffgas und es bleibt Kohleneisen zurück neben dem unzersetzten Cyankalium. Vermischt man das Blutlaugensalz vor dem Glühen mit kohlensaurem Kali, so zerlegt sich das Kali mit dem Cyaneisen in Eisenoxydul und Cyankalium, und ist zugleich Kohle vorhanden, so wird das Eisenoxydul reducirt, die geschmolzene Masse besteht aus Cyankalium und metallischem Eisen. Wenn also die Verbindung von Cyankalium und Eisencyanür bei glühendem Schmelzen nicht bestehen kann, wie ist es möglich, dass diese Verbindung in einer glühenden Schmelze entstehen kann?

Das Blutlaugensalz muss daher, nach Liebig, erst bei dem Auflösen der Schmelze gebildet werden und zwar durch Einwirkung der löslichen Bestandtheile der Lauge auf den unlöslichen Rückstand der Schmelze. Wie diese Bildung vor sich geht, ergiebt sich von selbst aus dem Verhalten einer Auflösung von Cyankalium zu Eisen, zu Eisenoxyden und zu Schwefeleisen. Metallisches Eisen wird nämlich von erwärmter Cyankaliumlösung bei Ausschluss der Luft wie von verdünnten Säuren, unter Entwickelung von Wasserstoffgas, das ist unter Zersetzung von Wasser,

aufgelöst. Die Lösung färbt sich gelb, giebt beim Erkalten eine reichliche Krystallisation von Blutlaugensalz, die Mutterlauge enthält Aetzkali:

3 KaCy und HO und Fe geben Ka_2FeCy_3 und KaO und H.

Uebergiefst man metallisches Eisen mit einer Auflösung von Cyankalium und setzt man diese Mischung bei gewöhnlicher Temperatur der Luft aus, so zieht die Flüssigkeit mit aufserordentlicher Schnelligkeit Sauerstoff aus der Luft an, der an Kalium tritt, dessen Cyan sich mit Eisen vereinigt, was von der Flüssigkeit aufgenommen wird. Das Resultat ist wiederum Blutlaugensalz und Aetzkali:

3 KaCy und O und Fe geben Ka_2FeCy_3 und KaO.

Am schnellsten löst sich Schwefeleisen: FeS in Cyankaliumlösung auf, indem sich Blutlaugensalz und Schwefelkalium bilden:

3 KaCy und FeS geben Ka_2FeCy_3 und KaS.

Hiernach erscheint der Zusatz von metallischem Eisen zu der Schmelze ganz überflüssig; es würde hiernach nur erforderlich sein, durch Eintragen von Thierkohle in die schmelzende Pottasche eine Cyankalium enthaltende Schmelze darzustellen und diese unter Zusatz von metallischem Eisen oder Schwefeleisen mit Wasser zu digeriren oder zu einer daraus bereiteten Lauge eine Auflösung von Eisenvitriol zu geben, welche, wie es oben Seite 587 erläutert, die Umwandlung des Cyankaliums in Blutlaugensalz unter gleichzeitiger Bildung von schwefelsaurem Kali veranlasst.

Wenn man aber berücksichtigt, dass die gewöhnlich angewandte, rohe Pottasche, schwefelsaures Kali in beträchtlicher Menge enthält, und dass dies Salz durch Einwirkung von Kohle in höherer Temperatur in Zweifach-Schwefelkalium und Kali verwandelt wird (2 (KaO, SO_3) und 4 C geben KaS_2 und KaO und 3 CO_2 und CO (Liebig), so stellt sich der Nutzen des Zusatzes von Eisen sogleich heraus. Das Zweifach-Schwefelkalium giebt nämlich, beim Schmelzen mit Cyankalium, Schwefel an dies Salz ab und verwandelt dasselbe in Rhodankalium (Schwefelcyankalium), woraus ein Verlust an Cyan erwächst, da das Rhodankalium an der Bildung von Blutlaugensalz keinen Theil nehmen kann. Findet sich nun Eisen in der Schmelze, so nimmt dies den Schwefel des Zweifach-Schwefelkaliums in Anspruch, der das Cyankalium in Rhodankalium verwandeln würde, es entsteht ein Kalium-Eisensulphuret, ja etwa gebildetes Rhodankalium wird durch das metallische Eisen in Cyankalium verwandelt, indem es mit

dessen Schwefel Schwefeleisen giebt. Liebig meint, das so in die Schmelze gekommene Schwefeleisen veranlasse vorzugsweise die Bildung des Blutlaugensalzes auf vorhin beschriebene Weise, wenn dieselbe mit Wasser behandelt werde, und bemerkt, die gewöhnlich angewandte Menge des Eisens reiche zur vollständigen Zersetzung des Schwefelkaliums und zur spätern Umwandlung des Cyankaliums in Blutlaugensalz nicht aus, weshalb das Schwefelkalium die eisernen Schmelz-Gefäfse so sehr stark angreife und deren schnelle Zerstörung herbeiführe, der Zusatz von Eisen müsse, je nach dem Gehalte der Pottasche an schwefelsaurem Kali, auf 12 bis 20 Proc. erhöht werden.

Wenn das in der Schmelze enthaltene Cyankalium bei der Behandlung mit Wasser die zur Umwandlung in Blutlaugensalz erforderliche Menge von Eisen oder Schwefeleisen nicht findet, oder wenn demselben bei dieser Behandlung das nöthige Eisen nicht dargeboten wird, so geht dessen Cyan natürlich für die Bildung von Blutlaugensalz verloren. Es wird beim Verdampfen der stark alkalischen Lauge auf die Seite 68 besprochene Weise zersetzt, nämlich daraus ameisensaures Kali gebildet unter Entweichen von Ammoniak:

$$KaC_2N \text{ und } 4\,HO \text{ geben } KaO,\ C_2HO_3 \text{ und } H_3N.$$

Da das Cyankalium beim Schmelzen unter Zutritt der Luft sich durch Aufnahme von Sauerstoff in cyansaures Kali verwandelt (Seite 68), welches Salz sich beim Erwärmen seiner Auflösung in kohlensaures Kali und entweichendes Ammoniak zerlegt, so leuchtet ein, dass bei der Bereitung der Schmelze die atmosphärische Luft möglichst abgehalten werden muss, um einem aus dieser Ursache resultirenden Verluste an Cyan möglichst vorzubeugen. Deshalb ist das Schmelzen in geschlossenen Gefäfsen dem Schmelzen in offenen Gefäfsen oder gar in Flammenöfen weit vorzuziehen.

Aus dem Mitgetheilten leitet sich, nach Liebig, als das rationellste und vortheilhafteste Verfahren zur Darstellung des Blutlaugensalzes das Folgende ab. Es würde aus schwefelsäurefreier, also sogenannter gereinigter, Pottasche und Thierkohle oder getrockneten Substanzen eine cyankaliumhaltige Schmelze in verschlossenen Gefäfsen zu bereiten sein; die Lauge derselben würde mit Schwefeleisen zu digeriren sein, so lange sich davon auflöst; nach dem Auskrystallisiren des Blutlaugensalzes würde dann die Mutterlauge, welche Schwefelkalium enthält, — das ohne alle Wirkung auf das Blutlaugensalz ist, — einzudampfen und durch

Glühen mit Kohle und Kalk, auf ähnliche Weise wie bei der Sodafabrikation, das Schwefelkalium in kohlensaures Kali überzuführen sein.

Die aus dem Verhalten des Blutlaugensalzes in der Glühhitze sich aufdringende Ansicht, dass die Schmelze kein Blutlaugensalz enthalte, sondern dass dies erst bei der Behandlung mit Wasser sich bilde, lässt sich, nach Liebig, durch einen einfachen Versuch als richtig darthun. Wenn man nämlich die fein gepulverte Schmelze mit schwachem Weingeist auszieht, so findet man in Lösung nur Cyankalium und keine Spur von Blutlaugensalz, und aus dem ausgezogenen Rückstande lässt sich auch durch siedendes Wasser kein Blutlaugensalz erhalten. Wenn man aber die weingeistige Lösung mit dem ausgelaugten Rückstande wieder zusammenbringt und in gelinder Wärme digerirt, so entsteht eine gelbe Lösung von Blutlaugensalz.

Gegen diesen Versuch führt Runge an, dass eine Schmelze aus 400 Pfd. Pottasche, 400 Pfd. Hornkohle und 10 Pfd. Eisen sofort Blutlaugensalz enthalten habe. Mit Branntwein ausgezogen resultirte nämlich eine schwere Flüssigkeit, Pottaschelösung, und eine leichte, welche etwas Cyankalium enthielt, der Rückstand aber gab mit Wasser Blutlaugensalz in gleicher Menge wie gewöhnlich (Pogg. Annal. 66. S. 96). Er behauptet deshalb, dass das Cyankalium nicht allein auf nassem Wege, sondern auch auf trocknem Wege, wenn es sich in fast weifsglühendem Flusse befinde, Eisen auflöse, wenn nur Sorge getragen werde, dass im letztern Falle stets ein Ueberschuss an Thierkohle vorhanden sei (Grundriss der Chemie). Hat vielleicht die Pottasche der Schmelze den Weingeist zu sehr entwässert? Auch Gentele giebt an, mittelst Alkohol nur Spuren von Cyankalium aus der Schmelze erhalten zu haben (Journ. für pract. Chem. 20. 7.), was nicht auffallen kann, wenn man berücksichtigt, dass dies Salz in Alkohol sehr wenig löslich ist.

Die grofsen Krystalle des Blutlaugensalzes des Handels enthalten meistens schwefelsaures Kali und oft sehr bedeutende Mengen davon (ich habe bis 14 Proc. in einem dem Aeufsern nach ausgezeichneten Präparate gefunden). Diese Verunreinigung, welche für die technische Benutzung des Salzes meistens nur den Nachtheil einer entsprechenden Verminderung des Cyangehalts hat, ist dem Chemiker, welcher das Salz zur Darstellung anderer Cyanverbindungen und als Reagens gebraucht, oft sehr störend und muss deshalb entfernt werden. Dies lässt sich durch wiederholtes Umkrystallisiren bewerkstelligen, wobei man zweckmäfsig vorher aus der Lösung die Schwefelsäure durch vorsichtigen Zusatz

von essigsaurem Baryt oder essigsaurem Bleioxyd entfernen kann.

Wenn man reines Berlinerblau (Pariserblau), welches Eisencyanürcyanid ist: $3 FeCy + 2 Fe_2Cy_3$, fein zerrieben in eine heifse Kalilauge einträgt, so lange noch die blaue Farbe des Eingetragenen verschwindet, so erhält man, unter Ausscheidung von Eisenoxyd, eine Auflösung von Blutlaugensalz, welche beim Eindampfen reine Krystalle des Salzes giebt.

$3 FeCy + 2(Fe_2Cy_3)$ und $6 KaO$ geben $3 (Ka_2Cy_3Fe)$ und $2 Fe_2O_3$.

Man hat jetzt kaum mehr nöthig, diesen Weg zur Darstellung des Salzes einzuschlagen, der früher sehr häufig befolgt wurde und auf welchem man es zuerst krystallisirt erhielt.

Das Blutlaugensalz krystallisirt, bei langsamem Abkühlen seiner Lösung, in grofsen, an den Endkanten und Ecken abgestumpften, quadratischen kurzen Säulen oder Tafeln, deren Kernform ein Quadratoctaëder ist (2 und 1 axig; viergliedrig). Die Krystalle sind rein citrongelb *), sehr weich, nach einer Richtung sehr leicht spaltbar zu biegsamen Blättchen, leicht löslich in Wasser, aber unlöslich in Weingeist, weshalb man das Salz aus der wässerigen Lösung durch Weingeist fällen kann, wobei es in glänzenden gelblichen Blättchen auftritt. Es schmeckt bitterlich süfs salzig und ist nicht giftig. Der Wassergehalt beträgt, wie oben Seite 596 angeführt, 3 Aeq., welche gerade ausreichen, um das Kalium und Eisen in Kaliumoxyd und Eisenoxydul und das Cyan in Cyanwasserstoffsäure zu verwandeln. Bei 100° C. verliert es das Wasser vollständig, und in höherer Temperatur wird es, wie oben Seite 597 besprochen, unter Entweichen von Stickstoffgas in Cyankalium und Kohleneisen zerlegt. Schwefelsäure entwickelt bei gewöhnlicher Temperatur nicht Cyanwasserstoffsäure aus der Lösung des Salzes, aber beim Erwärmen findet diese Entwickelung statt und es scheidet sich eine bläulich weifse oder grünlich weifse pulverige Verbindung aus, deren Zusammensetzung bei der Cyanwasserstoffsäure II. 1. Seite 577 und 580 besprochen ist. Sie enthält Cyankalium und Eisencyanür, also die Bestandtheile des Blutlaugensalzes, aber von Eisencyanür weit mehr als dieses, wahrscheinlich auch Wasser. Wackenroder giebt die Formel: $2 KaCy + 3 FeCy$, Everitt die Formel: $KaCy + 2 FeCy$, Liebig die Formel: $KaFe_3 + 2 Cfy$, das ist KaCy

*) Es verdient bemerkt zu werden, dass man früher diese Färbung zu beseitigen sich aufserordentlich bemühte, weil man den Eisengehalt des Salzes, von welchem man die Farbe ableitete, für unwesentlich, für eine Verunreinigung hielt.

+ 5 FeCy (Annalen 41. 288)*). Erhitzt man das Salz mit concentrirter Schwefelsäure, so findet eine lebhafte Entwickelung von Kohlenoxydgas statt und man kann sich, nach Fownes, dies Gas auf diese Weise am bequemsten verschaffen. Der Rückstand enthält Ammoniaksalz. Man wird hierdurch daran erinnert, dass Cyanwasserstoffsäure mit 3 Aeq. Wasser gleiche procentische Zusammensetzung hat mit ameisensaurem Ammoniak, dass wässerige Mineralsäuren die Cyanwasserstoffsäure in Ameisensäure und Ammoniak zerlegen, und dass die Ameisensäure beim Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure in Kohlenoxydgas und Wasser zerfällt. Bemerkenswerth ist die Wirkung des Quecksilberchlorids und Quecksilberoxyds auf Blutlaugensalz. Mischt man eine Auflösung von Blutlaugensalz mit Quecksilberchlorid und digerirt man, so verbinden sich das Kalium und das Eisen des erstern mit dem Chlor des letztern und das Cyan tritt an das Quecksilber. Digerirt man Blutlaugensalzlösung mit Quecksilberoxyd, so werden das Kalium und das Eisen durch den Sauerstoff des Oxyds oxydirt, die Flüssigkeit enthält Kali und Cyanquecksilber und Eisenoxyd scheidet sich aus. Dies deutet auf eine aufserordentliche Verwandtschaft des Cyans zum Quecksilber.

Kalium-Eisencyanid (Rothes Cyaneisen-Kalium; Rothes Blutlaugensalz): 3 KaCy + Fe_2Cy_3. — Ferricyankalium: $Ka_3(Cy_6Fe_2)$. Atomgewicht oder Aequivalent: 4121,8 oder 329,7 (4117 wenn N = 175).

Dies interessante, von L. Gmelin entdeckte, Salz wird auf folgende Weise erhalten. Man leitet durch eine Auflösung von gelbem Blutlaugensalz unter häufigem Umrühren Chlorgas so lange, bis dieselbe eine sehr verdünnte Auflösung von Eisenchlorid oder von Eisenoxydsalz nicht mehr blau fällt, sondern braun färbt, dampft die Flüssigkeit bei Siedhitze rasch ein, giebt dann zu derselben ein wenig Kalilauge, filtrirt sie und stellt sie an einen kühlen Ort zum Krystallisiren. Die Krystalle können durch Umkrystallisiren rein erhalten werden. Durch das Chlor wird dem Blutlaugensalze $\frac{1}{4}$ seines Kaliumgehalts entzogen, das dadurch in Freiheit gesetzte Cyan tritt an das Eisencyanür und giebt damit Eisencyanid, welches sich mit dem vorhandenen Cyankalium zu unserm Salze verbindet.

*) Hiernach wäre der Bruch $\frac{4}{5}$ in II. 1. S. 577, Zeile 5 von unten, in $\frac{9}{10}$ umzuändern. $\frac{4}{5}$ würde die Formel: 2 KaCy + 5 FeCy geben, welche Gay-Lussac für den durch Blutlaugensalz in Eisenoxydullösungen entstehenden Niederschlag gefunden.

$$\left.\begin{matrix} 2\,KaCy + FeCy \\ 2\,KaCy + FeCy \end{matrix}\right\} \text{ und Cl geben: } \begin{matrix} 3\,KaCy + Fe_2Cy_3 \\ KaCl. \end{matrix}$$

Da das Salz durch Chlor zersetzt wird, so muss man sich sehr hüten, den angegebenen Punkt zu überschreiten, was durch häufige Prüfung zu erreichen. Man stellt hierzu am bequemsten einen mit Eisenchloridlösung besprengten Porzellanteller zur Hand. Langsames Verdunstenlassen der Lösung des Salzes ist nicht zu empfehlen, da dasselbe eine aufserordentliche Neigung besitzt, an den Wänden der Gefäfse aufzusteigen. Der Zusatz von Kalilauge vor dem Krystallisiren dient dazu, eine grüne pulverige Verbindung (Eisencyanid?) zu zersetzen, welche sich häufig bildet und welche das Filtern erschwert; auch beugt er einer späteren Ausscheidung dieser Verbindung oder von Berlinerblau vor. — Schönbein hat gezeigt, dass eine Ozon-Atmosphäre wie Chlor auf das gelbe Blutlaugensalz wirkt, es nämlich in rothes Blutlaugensalz umwandelt.

Das rothe Blutlaugensalz krystallisirt 2 und 2 gliedrig. Man erhält es entweder in starkglänzenden gelbrothen Prismen oder in tiefrothen Tafeln. Die Krystalle sind wasserfrei, verknistern beim Erhitzen, geben Cyangas und etwas Stickgas mit Hinterlassung eines Rückstandes von Kaliumeisencyanür, Cyankalium, etwas Kohlenstoffeisen und Berlinerblau; in höherer Temperatur, bleiben dann die Zersetzungsproducte des Kaliumeisencyanürs. In einer Kerzenflamme verbrennt das Salz mit Knistern und Funkensprühen, mit salpetersaurem Ammoniak verpufft es und mit Kupferoxyd gemengt verglimmt es. Es löst sich leicht in Wasser, und selbst sehr geringe Mengen ertheilen demselben eine stark gelbe Färbung; auch in Weingeist ist es nicht ganz unlöslich, wird aber davon aus der wässerigen Lösung gefällt. Schwefelsäure wirkt im Allgemeinen darauf wie auf das gelbe Salz (L. Gmelin).

Das rothe Blutlaugensalz bringt in der Auflösung der Eisenoxydulsalze einen tiefblauen Niederschlag hervor, der im Aeufsern ganz ähnlich dem ist, wie er durch gelbes Blutlaugensalz in der Auflösung der Eisenoxydsalze erzeugt wird, und dient deshalb als höchst charakteristisches und höchst empfindliches Reagens auf Eisenoxydulsalze. Man wendet es für diesen Zweck entweder in fester Form an, indem man ein wenig davon in die zu prüfende Flüssigkeit bringt, oder man bereitet sich eine frische Lösung, da bei längerem Aufbewahren der Lösung eine Zersetzung, nämlich die Bildung von Kaliumeisencyanür (gelbem Blutlaugensalz) und Berli-

nerblau stattfindet. Sehr bald wird diese Zersetzung durch organische Körper, überhaupt oxydirbare Körper, bewerkstelligt, sie kann z. B. schon eintreten, wenn das Salz beim Trocknen längere Zeit im feuchten Zustande auf Papier liegt. Es ist klar, dass in diesen Fällen eine Zersetzung von Wasser stattfindet, dass Cyanwasserstoff und Eisencyanür entstehen und der Sauerstoff des Wassers oxydirend wirkt. Das Eisencyanid des Salzes verhält sich in dieser Beziehung analog dem Eisenchlorid.

Wenn man, nach Preuss, in einer concentrirten warmen Auflösung von gelbem Blutlaugensalz Jod auflöst, bis die Flüssigkeit olivengrün geworden, so scheiden sich beim Erkalten feine gelbe Krystalle aus, eine Verbindung von Jodkalium mit Kaliumeisencyanid: KaO + 3 KaCy + Fe_2Cy.

Wasserstoff-Eisencyanür (saures Eisencyanür): 2 HCy + FeCy. Ferrocyanwasserstoffsäure: $H_2(Cy_3Fe)$ oder H_2Cfy. Atomgewicht oder Aequivalent: 1352,4 oder 108 (1350, wenn N = 175). — Diese Verbindung, in welcher sich an der Stelle des Kaliums im Blutlaugensalze Wasserstoff findet, ist das *ferrureted chyazic acid* Porret's, das *acide hydro-cyanoferrique* Gay-Lussac's, und das früher sogenannte dreifach blausaure Eisenoxydul (II. 1. S. 596 und 2. S. 593). — Porret, ihr Entdecker, erhielt sie durch Vermischen einer concentrirten Auflösung von (1 Aeq., 10 Thle.) Blutlaugensalz mit einer Lösung von (4 Aeq., 14,5 Thle.) Weinsäure. Das Kalium des Blutlaugensalzes wird in der Form von zweifach weinsaurem Kali ausgeschieden, die Verbindung bleibt in Lösung und kann durch Verdampfen derselben in fester Form erhalten werden [2 KaCy + FeCy und 4 ($C_4H_2O_5$ + HO) geben 2 HCy + FeCy und 2 (KaO, $C_4H_2O_5$ + HO, $C_4H_2O_5$)]. — Auch durch Ausfällen des Baryts mittelst Schwefelsäure aus einer Auflösung von Barium-Eisencyanür stellte Porret eine Lösung der Verbindung dar [2 BaCy + FeCy und 2 (HO, SO_3) geben 2 HCy + FeCy und 2 (BaO, SO_3)]. — Berzelius empfahl später zur Gewinnung derselben die durch Blutlaugensalz in den Auflösungen der Bleioxyd- oder Kupferoxyd-Salze entstehenden Niederschläge, also das Blei-Eisencyanür oder Kupfer-Eisencyanür, in Wasser zu suspendiren und durch Einleiten von Schwefelwasserstoffgas zu zersetzen (2 PbCy + FeCy und 2 HS geben 2 HCy + FeCy und 2 PbS).

Die auf die eine oder andere Weise erhaltenen Lösungen des Wasserstoff-Eisencyanürs müssen im Vacuo eingedampft werden, da sie sich an der Luft sehr schnell zersetzen, unter Ausscheidung

von Berlinerblau und Entweichen von Cyanwasserstoffsäure; aber selbst auch dann noch findet ein theilweises Zerfallen in Eisencyanür und Cyanwasserstoffsäure statt, so dass man also kaum im Stande ist, auf diesem Wege ein vollkommen reines Product zu erhalten. Diese Schwierigkeit, die Verbindung in fester Form rein darzustellen, ist durch eine interessante Entdeckung von Posselt beseitigt worden. Posselt fand nämlich, dass eine vollständige Ausscheidung des Wasserstoff-Eisencyanürs erfolgt, wenn man die concentrirte Auflösung desselben mit Aether schüttelt. Zu dieser merkwürdigen Ausscheidung ist nur wenig Aether erforderlich. Wenn die Lösung der Verbindung mäfsig concentrirt ist, so erstarrt die ganze Masse beim Umschütteln breiartig, und nach einiger Zeit trennt sich das in Aether suspendirte Wasserstoff-Eisencyanür von dem mit Aether gesättigten Wasser und schwimmt oben auf. Man entfernt das Wasser mittelst eines Stechhebers, bringt die breiartige Masse auf ein Filter, wäscht sie einigemal mit einer Mischung aus Aether und Alkohol, presst sie dann zwischen Fliefspapier und trocknet das so resultirende weifse Pulver im Vacuo über Schwefelsäure. Noch schöner wird die Verbindung aus einer Auflösung von Alkohol durch Aether gefällt, sie scheidet sich dann als blendend weifse perlmutterglänzende Blättchen aus.

Dieses Gefälltwerden unserer fraglichen Verbindung durch Aether führte Posselt zu einer Methode der Bereitung direct aus Blutlaugensalz. Man stellt sich eine concentrirte Auflösung von Blutlaugensalz in ausgekochtem Wasser dar, lässt dieselbe bei Ausschluss der Luft vollständig erkalten, mischt sie sodann mit ebenfalls luftfreier Salzsäure im Ueberschuss und schüttelt das Gemisch mit Aether, ganz wie eben angegeben. Die abgeschiedene Verbindung löst man in Alkohol, dem etwas Schwefelsäure zugesetzt werden kann, um etwaigen Kaligehalt zu entfernen, hierauf schüttelt man diese Lösung mit Aether und verfährt nun weiter wie beschrieben.

Das nach Posselt's Verfahren abgeschiedene Wasserstoff-Eisencyanür stellt ein weifses oder schwach gelbliches oder bläuliches Pulver dar. Es hält sich trocken unverändert, wird aber in feuchtem Zustande allmälig in Berlinerblau verwandelt. Es erträgt eine Temperatur von fast 100° C., ohne Zersetzung zu erleiden; ein wenig über 100° entweicht Cyanwasserstoffsäure und es bleibt weifses Eisencyanür zurück (Seite 587), wenn das Erhitzen in Kohlensäuregas vorgenommen wurde, dies wird indess einige Grade über 100° ebenfalls zersetzt. In Wasser ist das Wasser-

stoff-Eisencyanür leicht löslich; kocht man die Lösung bei abgehaltener Luft, so scheidet sich weifses Eisencyanür aus, bei Luftzutritt bläut sie sich. Von Alkohol wird es noch leichter als von Wasser aufgenommen und diese Lösung giebt beim Verdampfen im Vacuo ziemlich harte warzenförmige Krystalle von gelblicher Farbe, welche, so wie die pulverige Verbindung, wasserfrei sind, nämlich der oben gegebenen Formel: $H_2Cy + FeCy$ entsprechen. Die wässerige Lösung hat alle Eigenschaften einer Säure, schmeckt und reagirt stark sauer, zersetzt die Kohlensäure-Salze, so wie die Essigsäure-, Weinsäure- und Oxalsäure-Salze, und ist deshalb vortrefflich geeignet, andere Doppelcyanüre (Ferrocyanüre) darzustellen. Concentrirte Schwefelsäure löst das Wasserstoff-Eisencyanür ohne Entwickelung von Cyanwasserstoffsäure auf; zieht die Lösung aus der Luft Feuchtigkeit an, so scheidet sich eine krystallinische in Wasser lösliche Verbindung mit Schwefelsäure aus.

Wasserstoff-Eisencyanid (saures Eisencyanid): $3 HCy, Fe_2Cy_3$; Ferricyanwasserstoffsäure (rothe Eisenblausäure): $3 H (Cy_6Fe_2)$. — Atomgewicht oder Aequivalent: 2692 oder 215. — Diese, dem rothen Blutlaugensalze entsprechende, Wasserstoffverbindung wird in Lösung erhalten durch vorsichtiges Zersetzen von mit Wasser angerührtem Blei-Eisencyanid ($3 PbCy + Fe_2Cy_3$; der durch rothes Blutlaugensalz in Bleisalzlösungen entstehende Niederschlag) mittelst verdünnter Schwefelsäure, oder durch vorsichtiges Ausfällen des Kalis aus einer Auflösung von rothem Blutlaugensalz mittelst Kiesel-Flusssäure. Die hellgelbe oder rothbraune Lösung kann bei sorgfältigem Verdunsten rothgelbe Krystalle der Verbindung geben, welche Lackmus stark röthen, säuerlich herb schmecken und welche auch in Alkohol löslich sind. Desoxydirende Substanzen, namentlich auch organische Körper, veranlassen mehr oder weniger schnell die Bildung von Wasserstoff-Eisencyanür und Berlinerblau in der Lösung (Seite 604). Deshalb kann die Verbindung nicht dargestellt werden durch Zersetzung des Blei-Eisencyanürs mit Schwefelwasserstoff, und deshalb eignet sich auch Weinsäure nicht gut zur Fällung des Kalis aus der Lösung des rothen Blutlaugensalzes.

Bei längerem Stehen scheidet sich aus der Lösung des Wasserstoff-Eisencyanids ein hellblaues krystallinisches Pulver aus, und kocht man die Lösung, so wird die Zersetzung beschleunigt und zugleich die Farbe des Absatzes verändert; man erhält dann ein sammetgrünes Pulver unter Entweichen von Cyanwasserstoff.

Diese sammetgrüne Verbindung erträgt eine hohe Temperatur, ohne Zersetzung zu erleiden; bei 230 bis 240° wird sie blau unter Verlust von Cyan. Posselt fand sie aus wasserhaltigem Eisencyanid nach der Formel: $Fe_2Cy_3 + 3\,HO$ bestehend; sie enthält also Wasser an der Stelle des Cyanwasserstoffs in dem Wasserstoffeisencyanid (Seite 588).

Natrium-Eisencyanür: $2\,NaCy + FeCy$. Ferrocyannatrium: $Na_2\,(Cy_3Fe)$. — Das Natron-Blutlaugensalz kann im Grofsen wie das Kali-Blutlaugensalz dargestellt werden. Der Chemiker bereitet es durch Eintragen von fein zerriebenem Berlinerblau in Natronlauge (Seite 601), durch Behandeln von Blei-Eisencyanür mit einer Lösung von kohlensaurem Natron oder durch Sättigen von Wasserstoff-Eisencyanür mit kohlensaurem Natron, und Abdampfen der Lösungen zur Krystallisation. Die erhaltenen prismatischen Krystalle sind hellweingelb, durchsichtig, sehr spröde, und zeigen keine Spur eines Blätterdurchganges (Krystallform: Bunsen, Pogg. Ann. 36. 413). Sie enthalten 12 Aeq. Krystallwasser, verwittern an der Luft und lösen sich leicht in Wasser. Das übrige Verhalten ist das des Kaliumsalzes.

Natrium-Eisencyanid: $3\,NaCy + Fe_2Cy_3$. Ferricyannatrium: $Na_3\,(Cy_6\,Fe_2)$. — Das Salz wird wie das entsprechende Kalisalz durch Einleiten von Chlorgas in eine Auflösung von Natrium-Eisencyanür dargestellt. Die eingedampfte Lösung kann man, nach Bette, mit Alkohol vermischen, wodurch etwa unzersetztes Cyanür ausgeschieden wird, und dann der freiwilligen Verdunstung überlassen. Es krystallisirt in schön rubinrothen Säulen, die 2 Aeq. Wasser enthalten, zieht aus der Luft Feuchtigkeit an und zerfliefst. Im übrigen Verhalten gleicht es dem Kaliumsalze.

Ammonium-Eisencyanür, Cyaneisenammonium: $2\,AmCy + FeCy$. — Ferrocyanammonium: $Am_2(Cy_3Fe)$. — Die Verbindung kann durch Sättigen von Wasserstoff-Eisencyanür mit Ammoniak oder kohlensaurem Ammoniak oder durch Behandeln von Blei-Eisencyanür mit einer Auflösung von kohlensaurem Ammoniak und Verdunsten der Lösung im Vacuo, dargestellt werden. Die Krystalle, welche indess nur schwierig anschiefsen, sind denen des Blutlaugensalzes gleich und enthalten, nach Bunsen, auch wie diese 3 Aeq. Wasser. Das Salz kann indess, nach Berzelius, auch in einer andern Form mit 1 Aeq. Wasser krystallisiren. Die wässerige Lösung (flüchtige Blutlauge) wird beim Verdampfen an der Luft leicht zersetzt, es entweicht Cyanammonium und

es fällt Eisencyanür nieder, das sich sogleich blau färbt. Vermischt man die wässerige Lösung mit Weingeist, so scheidet sich das Salz nicht in Blättchen aus, wie das Blutlaugensalz, sondern es setzt sich eine concentrirte dickflüssige Lösung ab. Wird das Salz vorsichtig in einer Retorte erhitzt, so geht Cyanammonium weg und es bleibt Eisencyanür zurück (Seite 587).

Wenn man eine concentrirte warme Auflösung des Salzes mit Salmiak vermischt und erkalten lässt, oder wenn man 2 Thle. Blutlaugensalz und 2 Thle. Salmiak mit 12 Thln. Wasser einige Zeit lang kocht, die Auflösung von dem ausgeschiedenen Cyaneisen abfiltrirt und langsam abkühlen lässt, so scheiden sich, ehe Salmiak anschiefst, oft sehr grofse weingelbe, durchsichtige, luftbeständige Krystalle einer Verbindung von Ammonium-Eisencyanür und Chlorammonium aus: 2 AmCy + FeCy + AmCl + 3 HO, deren Grundform ein wenig spitzes Rhomboëder ist. Um sie vollkommen rein zu erhalten, müssen sie noch einmal im Vacuo über Schwefelsäure krystallisirt werden. Die Lösung derselben wird an der Luft wie die des Ammonium-Eisencyanürs zersetzt (Bunsen). — Wird eine Auflösung von Ammoniumeisencyanür und Bromammonium auf gleiche Weise zum Krystallisiren gebracht, so erhält man ein dem Cyaneisenammonium-Salmiak ganz analoges und damit isomorphes Salz, Ammoniumeisencyanür-Bromammonium (Himly und Bunsen).

Ammonium-Eisencyanid: 3 AmCy, Fe_2Cy_3; Ferricyanammonium: $Am_3(Cy_6Fe_2)$. — Das Salz ist, wie das entsprechende Kaliumsalz, durch Einleiten von Chlorgas in eine Auflösung von Ammonium-Eisencyanür u. s. w. darzustellen. Auf den aufserordentlich schönen rubinrothen tafelförmigen rhombischen Säulen des Salzes sitzen meistens gelbe Würfel von Salmiak, die man durch Abschaben entfernen muss, da sie durch Umkrystallisiren nicht wohl fortgeschafft werden können. Sie enthalten, nach Bette, 6 Aeq. Wasser, bleiben an der Luft unverändert und auch die Lösung zeigt sich beständiger als die des Cyanürs.

Barium-Eisencyanür. Eisencyanbarium: 2 BaCy + FeCy. Ferrocyanbarium: $Ba_2(Cy_3Fe)$. — Das Salz kann durch Sättigen von Wasserstoff-Eisencyanür mit kohlensaurem Baryt oder Barytwasser, oder durch Digestion von Berlinerblau mit Barythydrat dargestellt werden. Wegen der Schwerlöslichkeit scheidet es sich dabei krystallinisch aus; man löst es in vielem kochenden Wasser auf und lässt die Lösung durch Erkalten und Abdampfen krystallisiren. Es bildet kleine gelbe plattgedrückte rechtwinke-

lige vierseitige Prismen, die an den Enden mit einer gegen die Flächen des Prismas gerichteten Zuschärfung versehen sind (Bunsen), enthält 6 Aeq. Wasser, von denen es $5\frac{1}{2}$ Aeq. bei 40° C. verliert, indem es verwittert. Es bedarf 100 Thle. heifses und 1900 Thle. kaltes Wasser, um gelöst zu werden; aus der Lösung fällt Schwefelsäure schwefelsauren Baryt und sie enthält dann Wasserstoff-Eisencyanür (Henry, Berzelius).

Kalium-, Barium-Eisencyanür. Wenn man die Auflösungen von 2 Theilen Blutlaugensalz und 1 Theile Chlorbarium heifs mit einander vermischt und langsam erkalten lässt, so scheiden sich kleine ausgezeichnet glänzende gelbe Krystalle aus (Krystallform: Bunsen in Pogg. Annal. 36. 415.), welche man früher für Barium-Eisencyanür hielt, von denen aber Duflos und Mosander gezeigt haben, dass sie eine Verbindung von Kalium-Eisencyanür mit Barium-Eisencyanür sind, der Formel: $(2\,KaCy + FeCy) + (2\,BaCy + FeCy) + 6\,HO$ entsprechend, oder wenn man die Formel schreibt: $\left.\begin{matrix}Ka\\Ba\end{matrix}\right\}Cy + FeCy + 3\,HO$, ein Blutlaugensalz, in welchem 1 Aeq. Kalium durch 1 Aeq. Barium vertreten ist. Auch aus der kalten Lösung der beiden Salze von solcher Concentration, dass nicht beim Vermischen sogleich ein Niederschlag entsteht, setzen sich allmälig die Krystalle ab, und es ist hierbei bemerkenswerth, dass selbst sehr kleine Mengen der Lösungen (z. B. wenn man in einem Probirgläschen eine Barytsalzlösung mit Blutlaugensalzlösung vermischt) verhältnissmäfsig grofse Krystalle geben, dass die Krystalle aber bei Anwendung sehr beträchtlicher Mengen von Lösung nur wenig an Gröfse zunehmen. Das Salz bedarf, nach Mosander, 36,4 Thle. Wasser von 14° C. und 11,8 Thle. Wasser von 100° C. zur Lösung.

Barium-Eisencyanid: $3\,BaCy + Fe_2Cy_3$ ist nicht untersucht. Es kann durch Sättigen von Wasserstoff-Eisencyanid mit kohlensaurem Baryt erhalten werden. Durch Behandeln einer Auflösung von Kalium-Barium-Eisencyanür mit Chlorgas erhielt Bette sehr dunkelrothe, fast schwarze Krystalle von Kalium-Barium-Eisencyanid, entsprechend der Formel: $2\left.\begin{matrix}Ka\\Ba\end{matrix}\right\}Cy + Fe_2Cy_3$, also ein rothes Blutlaugensalz darstellend, in welchem 1 Aeq. Kalium durch 1 Aeq. Barium vertreten.

Strontium-Eisencyanür: $2\,SrCy + FeCy$; Ferrocyanstrontium: $Sr_2(Cy_3Fe)$. — Man bereitet das Salz wie das Barytsalz, am besten durch Sättigen von Wasserstoff-Eisencyanür mit

kohlensaurem Strontian, und Abdampfen der Lösung zur Krystallisation. Den Krystallen hängt hartnäckig eine grüne Verbindung an, die sich beim Verdampfen der Lösung bildet, von der sie nur durch oft wiederholtes Umkrystallisiren befreit werden können. Es sind blassgelbe rhombische sechsseitige Säulen mit schief aufgesetzten Endflächen und abgestumpften Seitenkanten; in der Regel sind die beiden breiten Seitenflächen so ausgedehnt, dass die Krystalle tafelförmig erscheinen. Sie enthalten 15 Aeq. Wasser, von dem sie an der Luft, durch Verwitterung, die Hälfte (Berzelius sagt 8 Aeq.) verlieren, im Dampfbade das Uebrige bis auf 1 Aeq. Von Wasser wird das Salz sehr leicht, von Weingeist wenig gelöst (Bette).

Calcium-Eisencyanür: 2 CaCy + FeCy; Ferrocyancalcium: $Ca_2(Cy_3Fe)$. — Wie das Barytsalz, durch Neutralisiren von Wasserstoff-Eisencyanür mit kohlensaurem Kalk oder durch Kochen von Berlinerblau mit Kalkmilch u. s. w. darzustellen. Wegen der Leichtlöslichkeit des Salzes muss die Lösung bis zur Syrupsconsistenz verdampft und dann an einen warmen Ort gestellt werden, um Krystalle zu erhalten. Diese sind blass gelbe schiefe vierseitige Prismen; ihr Wassergehalt beträgt 12 Aeq.; davon verlieren sie bei 40° C. 11½ Aeq., das übrige ½ Aeq. wird wie bei dem Bariumsalze zurückgehalten (Berzelius).

Calcium-Eisencyanid: 3 CaCy + Fe_2Cy_3; Ferricyancalcium: $Ca_3(Cy_6Fe_2)$. — Die Verbindung ist durch Einleiten von Chlorgas in die Auflösung des Cyanürs zu bereiten. Sie krystallisirt in feinen orangerothen Nadeln, welche an trockner Luft unverändert bleiben, in feuchter Luft zerfliefsen, und welche 10 Aeq. Wasser enthalten (Bette).

Kalium-Calcium-Eisencyanür: (2 KaCy + FeCy) + (2 CaCy + FeCy) fällt als krystallinisches Pulver nieder, wenn man eine Auflösung von Blutlaugensalz zu der concentrirten Auflösung eines Kalksalzes giebt. Es bedarf fast 800 Thle. kaltes, aber nur 144,7 Thle. siedendes Wasser, um aufgelöst zu werden. Die gelbe Lösung giebt keine Krystalle und zersetzt sich leicht von selbst, sie färbt sich grünlich und wird dann von oxalsaurem Ammoniak gefällt, was vorher nicht geschah. Das Salz verbrennt, nach Campbell, wie Zunder zu cyansaurem Kali, cyansaurem Kalk und Eisenoxyd.

Magnesium-Eisencyanür: 2 MgCy + FeCy; Ferrocyanmagnesium: Mg_2Cy_3Fe. — Wie das Calciumsalz zu erhalten. Es schiefst, nach Bette, in kleinen, sternförmig gruppirten, nur

wenig gelblichen Nadeln an, die 10 Aeq. enthalten, an der Luft unverändert bleiben und von 3 Thln. Wasser gelöst werden.

Kalium-Magnesium-Eisencyanür ist wie das Calciumsalz zusammengesetzt und wird wie dies erhalten. Es tritt als körniger Niederschlag auf, der getrocknet ein lockeres Pulver giebt, bei 15° C. 1575 Thle., bei 100° C. 238 Thle. Wasser zur Auflösung bedarf. Beim Auswaschen wird es zersetzt.

Magnesium-Eisencyanid: 3 MgCy + Fe_2Cy_3; Ferricyanmagnesium: $Mg_3(Cy_6Fe_2)$. — Wie das Calciumsalz darzustellen. Es sondert sich aus der concentrirten Lösung erst nach längerer Zeit ab und bildet nach dem Trocknen eine rothbraune Masse ohne Spur von Krystallisation, die vom Wasser vollständig wieder aufgenommen wird. Bette fand darin 17½ Aeq. Wasser. Beim Erhitzen giebt es zuerst Cyanwasserstoff und der Rückstand verglimmt dann wie Zunder.

Verbindungen der Eisencyanüre mit den Cyanüren der Erden sind wenig untersucht. Wird Blei-Eisencyanür mit einer Auflösung von schwefelsaurer Beryllerde digerirt, so entsteht eine Lösung von Beryllium-Eisencyanür, die zu einer durchsichtigen Masse eintrocknet. Operirt man auf gleiche Weise mit schwefelsaurer Thonerde, so geht nichts in Lösung, muss sich also eine unlösliche Verbindung bilden. In der Lösung der Thonerdesalze entsteht indess durch Blutlaugensalz kein Niederschlag, und Thonerde löst sich in Wasserstoff-Eisencyanür auf, aber diese Lösung wird beim Eindampfen gröfstentheils zersetzt. Aus einer Auflösung von Chloryttrium schlägt Blutlaugensalz weifses Yttrium-Eisencyanür nieder, aus einer Auflösung eines Thorerdesalzes weifses Thorium-Eisencyanür; Zirconiumsalze werden dadurch nicht gefällt (Berzelius).

Mangan-Eisencyanür: 2 MnCy + FeCy, wird sich durch Behandeln von kohlensaurem Manganoxydul mit Wasserstoff-Eisencyanür darstellen lassen, ist aber noch nicht untersucht. Man hielt früher den röthlichen Niederschlag, welcher durch Blutlaugensalz in den Auflösungen der Manganoxydulsalze entsteht, für Mangan-Eisencyanür, aber Mosander zeigte, dass darin Kalium vorkomme, in Folge des Beigemengtseins von Kalium-Mangan-Eisencyanür: (2 KaCy + FeCy) + (2 MnCy + FeCy), welches sich bildet, wenn die Auflösung eines Manganoxydulsalzes in die Auflösung von Blutlaugensalz getröpfelt wird. Die Verbindung ist ein grauweifser Niederschlag, der beim Auswaschen, wegen beginnender Zersetzung, sich bläut.

Der bläulich weifse Niederschlag, welchen Blutlaugensalz in den Auflösungen eines Eisenoxydulsalzes hervorbringt, ist, wie schon öfter erwähnt, nicht reines Eisencyanür, sondern enthält ein Kalium-Eisencyanür mit geringerem Kaliumgehalte als den des Blutlaugensalzes (Seite 587). Von dem Kalium-Mangancyanür ab zu schliefsen, würde dies KaCy + 2 FeCy sein, welche Formel Berzelius in der That für den ganzen Niederschlag als die wahrscheinliche hält. Gay-Lussac giebt die Formel: 2 KaCy + 7 FeCy, Liebig die Formel: $\frac{Ka}{Fe_3}$, 2 (Cy_3Fe), das ist KaCy + 5 FeCy, und im Allgemeinen nimmt man an, dass er übereinstimme mit der pulverigen Verbindung, welche sich bei der Darstellung der Blausäure abscheidet (II. 1. Seite 580). Durch Zusatz von Säure wird er allerdings grünlich und dieser Verbindung im Aeufseren sehr ähnlich.

Berlinerblau. Die tiefblauen Niederschläge, welche durch die Auflösungen des gelben und rothen Blutlaugensalzes oder deren analogen Verbindungen in den Auflösungen resp. der Eisenoxyd- und Eisenoxydul-Salze entstehen, so wie die blauen Körper, welche so häufig als Zersetzungsproducte der Eisencyanür- und Eisencyanid-Verbindungen auftreten, werden von den Chemikern gemeinschaftlich mit dem Namen Berlinerblau belegt. Sie haben in Hinsicht auf ihre Zusammensetzung das mit einander gemein, dass sie Eisencyanür und Eisencyanid enthalten, unterscheiden sich aber von einander theils durch das verschiedene Verhältniss dieser, theils durch das Vorhandensein oder Nichtvorhandensein von Kalium-Eisencyanür, theils noch auf andere Weise, wie sich aus dem Folgenden ergiebt, wo die wichtigsten derselben näher betrachtet werden sollen. In keiner dieser blauen Verbindungen fehlt Wasser und dieser Wassergehalt steht in der innigsten Beziehung zu der Farbe, insofern mit dem Verluste des Wassers der Verlust der Farbe verknüpft ist, aber über das Quantitative des Wassergehalts ermangeln so gut wie alle Versuche.

Das gewöhnliche Berlinerblau ist, nach Berzelius, im Zustande vollkommener Reinheit, abgesehen von dem Gehalte an Wasser, ein Eisencyanürcyanid von der Formel: 3 FeCy + 2 Fe_2Cy_3 (Ferrocyanid-Eisen: 2 Fe_2 3(Cy_3Fe), Liebig). — Die erste Nachricht von dem *Coerulum berolinense* findet sich im Jahre 1810, und Stahl giebt an (1831), dass es im Jahre 1804 zufällig von einem Farbenkünstler Diesbach in Berlin erfunden sei. Dieser habe Florentinerlack aus einem mit Alaun und etwas

Eisenvitriol versetzten Absude von Cochenille durch fixes Alkali niederschlagen wollen, sich dabei eines von Dippel gelieferten Alkalis bedient und anstatt des rothen Pigments ein blaues erhalten. Das Alkali war von Dippel benutzt worden, um das nach ihm benannte thierische Oel *(Oleum animale Dippeli)* durch Destillation über dasselbe zu reinigen. Dippel bereitete das thierische Oel aus Blut, und so wurde als der erste Weg zur Darstellung von Berlinerblau der gefunden, Alkali mit Blut zu calciniren und Eisenvitriol damit niederzuschlagen. Eine genaue Vorschrift zur Bereitung des Pigments veröffentlichte Woodward 1724. Man sollte, nach derselben, gleiche Theile Weinstein und Salpeter verpuffen, das entstandene Alkali mit getrocknetem Rindsblute calciniren, auslaugen und mit der erhaltenen Flüssigkeit eine Lösung von Eisenvitriol und Alaun fällen. Es bilde sich ein grünlicher Niederschlag, der auf Zusatz von Salzsäure blau werde (Kopp, Geschichte der Chemie. IV. 369.).

Im Allgemeinen wird dies Berlinerblau erhalten, wenn eine Eisenoxyd- oder Eisenchlorid-Lösung durch die Auflösung einer Eisencyanür-Verbindung (Blutlaugensalz u. a.) gefällt wird, unter Berücksichtigung, dass ein Theil des Eisensalzes in der Flüssigkeit unzersetzt bleibt. Der tiefblaue Niederschlag, welcher höchst voluminös ist und deshalb am besten durch wiederholtes Uebergiefsen mit Wasser und Decanthiren ausgesüfst wird, schwindet beim Trocknen ungemein und haftet fest auf dem Papier; man nimmt ihn daher halbtrocken vom Filter und lässt ihn auf Porzellan vollständig austrocknen, von dem er sich leicht ablöst.

Handelt es sich darum, das Präparat so rein als es geschehen kann, darzustellen, so benutzt der Chemiker zum Fällen der Eisensalzsösung eine Auflösung von Wasserstoff-Eisencyanür. Der Process der Bildung wird durch folgendes Schema veranschaulicht:

Eisen-chlorid.	Wasserstoffeisen-cyanür.	Chlorwasser-stoff.	Berlinerblau.

$$2\,Fe_2Cl_3 \text{ und } 3\,(2\,HCy + FeCy) \text{ geben } 6\,HCl \text{ und } 3\,FeCy + 2\,Fe_2Cy_3.$$

Wenn man anstatt des Wasserstoff-Eisencyanürs Blutlaugensalz, also Kalium-Eisencyanür, anwendet, und dies pflegt in der Regel zu geschehen, so bleibt der Process im Wesentlichen derselbe, und man hat also nur in dem vorstehenden Schema an die Stelle des Zeichens H das Zeichen Ka, des Wortes Wasserstoff das Wort Kalium zu setzen, aber es geht stets, auch wenn die Flüssigkeit sauer und das Eisensalz im Ueberschuss vorhanden ist, etwas Kaliumcyanür in den Niederschlag ein, in Folge der

Neigung des Eisencyanürs, sich mit alkalischen Cyanüren zu verbinden. Wäscht man den so erhaltenen Niederschlag von Berlinerblau sehr anhaltend, wochenlang, aus, so wird das Kalium-Eisencyanür durch den Sauerstoff der Luft allmälig zersetzt, das Eisen dieser Verbindung wird theilweis oxydirt und das dadurch freiwerdende Cyan bildet mit der noch unzersetzten Verbindung Kalium-Eisencyanid, welches die ablaufende Flüssigkeit gelb färbt. Entzieht man dann dem auf dem Filter befindlichen Niederschlage das beigemengte Eisenoxyd durch Salzsäure, so bleibt reines Eisencyanürcyanid von der oben gegebenen Formel zurück (Berzelius).

Für die Darstellung des Berlinerblaus als Farbesubstanz kann, wie leicht einzusehen, der letzt gezeigte Weg, Fällung eines Eisenoxydsalzes mit Blutlaugensalz, eingeschlagen werden. Die erforderliche Eisenoxydlösung wird sich am bequemsten und vortheilhaftesten aus einer Eisenvitriollösung bereiten lassen, entweder durch Vermischen derselben mit Schwefelsäure oder Salzsäure, und Einleiten von Chlorgas oder Zugeben von Chlornatron- oder Chlorkalk-Lösung, oder aber durch Erhitzen mit Salpetersäure noch Hinzufügung von Schwefelsäure oder Salzsäure. Nach Raymond soll das schönste Blau mit salpetersaurem Eisenoxyd erhalten werden.

Meistentheils schlägt man aber diesen directen Weg nicht ein, sondern befolgt man ein indirectes Verfahren, das sich auf die Wirkung gründet, die Chlor, Salpetersäure, sogenannte oxydirende Körper überhaupt, auf die Verbindung ausüben, welche durch Blutlaugensalz aus einer Eisenoxydullösung gefällt wird. Giebt man nämlich zu dem bläulich weifsen Niederschlage, den Blutlaugensalz in einer Auflösung von Eisenvitriol hervorgebracht hat, Chlorwasser, so nimmt derselbe augenblicklich eine prächtig blaue Farbe an und dasselbe geschieht, wenn man ihn mit Salpetersäure erwärmt. Der fragliche bläulich weifse Niederschlag ist nämlich, wie wir wissen, eine Verbindung von Eisencyanür mit Kaliumcyanür oder enthält doch neben Eisencyanür eine solche Verbindung (Seite 612); indem nun das Chlor demselben Kalium und Eisen entzieht oder indem die Salpetersäure das Kalium (auch Eisen) oxydirt und in salpetersaures Kali (und Eisenoxyd) verwandelt, tritt das dadurch abgeschiedene Cyan an das Eisencyanür und giebt damit Eisencyanürcyanid, das ist Berlinerblau. Auch durch den Sauerstoff der Luft wird, auf ähnliche Weise, diese Umwandlung in Berlinerblau allmälig bewerkstelligt (s. unt. S. 617).

Für die Bereitung des Berlinerblaus im Grofsen nach diesem Verfahren sind mehrere Vorschriften gegeben. Nach Hochstät-

ter soll man 6 Thle. Blutlaugensalz und 6 Thle. Eisenvitriol, jedes für sich, in 15 Thln. Wasser lösen, die Lösungen mit einander vermischen, zu dem breiartigen bläulich weifsen Niederschlage 24 Thle. rauchende Salzsäure und 1 Thl. concentrirte Schwefelsäure unter beständigem Umrühren hinzusetzen, nachdem das Gemisch einige Zeit ruhig gestanden, von einer Chlorkalklösung (in 80 Thln. Wasser) so lange hinzugiefsen, bis sich freies Chlor durch den Geruch zu erkennen giebt, und nach einigen Stunden den Niederschlag vollkommen aussüfsen (Handbuch der Pharm. von Geiger und Liebig). Die vorgeschriebene Menge von Salzsäure erscheint mir weit gröfser als nöthig, es dürfte ausreichend sein, nur eben so viel Salzsäure anzuwenden, dass die Flüssigkeit nach Zugeben der erforderlichen Menge von Chlorkalkflüssigkeit noch eine schwach saure Reaction zeigt. Bei hinreichender Verdünnung der Flüssigkeiten wird eine Verunreinigung des Präparats durch Gyps nicht stattfinden können, aber es brauchte wohl kaum gesagt zu werden, dass Chlornatronflüssigkeit die Chlorkalklösung ersetzen kann, ja dass man selbst Chlor in Gasform durch den in der Flüssigkeit suspendirten Farbenbrei leiten kann, um die gewünschte Wirkung zu erzielen. — Nach Gentele soll man den Niederschlag, welcher beim Vermischen der Auflösung von Eisenvitriol und Blutlaugensalz sich bildet, sich absetzen lassen, die darüber stehende Flüssigkeit nach einigen Tagen abziehen, den breiigen Rückstand unter Zusatz von Salpetersäure einige Minuten kochen, dann concentrirte Schwefelsäure zugeben, ihn mehrere Tage mit den Säuren in Berührung lassen und dann aussüfsen. Das von ihm gebrauchte Materialien-Verhältniss ist 80 Thle. Eisenvitriol, 109 Thle. Blutlaugensalz, 51 Thle. Salpetersäure von 27° B., 16 Thle. Schwefelsäure. Die Menge des Blutlaugensalzes erscheint zu grofs im Verhältniss zur Menge des Eisenvitriols, und auch die Menge der Salpetersäure dürfte ohne Nachtheil vermindert werden können, indess sind oft bei der Darstellung von Farben geringfügig erscheinende Abweichungen von bedeutendem Einfluss auf die Nüance der Farben (Dingler, polyt. Journal. 61. 289 u. f. und 452 u. f.).

Das auf die eine oder andere Weise erhaltene Blau wird nach dem Abtropfen gepresst, hierauf in längliche viereckige Stücke zerschnitten, welche man austrocknet. Wird das Trocknen an der Luft oder in sehr gelinder Wärme ausgeführt, so resultiren zerreibliche Stücken, die sich in Wasser leicht vertheilen, trocknet man aber zuletzt in einem besondern Lokale bei 75 bis 90° C.,

so werden die Stücke fester und erhalten in hohem Grade den Kupferglanz, den die feinsten Sorten des Berlinerblaus, welche den Namen Pariserblau führen, auszeichnen (Gentele). Soll das Blau als Wasserfarbe benutzt werden, so mengt man es am besten feucht mit Gummiwasser, es wird dann nach dem Trocknen sehr leicht vom Wasser erweicht.

Da Blutlaugensalz in den Auflösungen der Kupferoxydsalze einen rothbraunen Niederschlag von Kupfer-Eisencyanür hervorbringt, so ist es für die Gewinnung eines schönen Berlinerblaus unerlässlich, einen kupferfreien Eisenvitriol zu benutzen. Man muss daher die Lösung des käuflichen Vitriols vor der Fällung durch Blutlaugensalz mit metallischem Eisen erhitzen, um jede Spur von Kupfer abzuscheiden. Zum Auswaschen des Blaues ist möglichst reines, weiches Wasser anzuwenden, da der kohlensaure Kalk des harten Wassers, wie ein Alkali, zersetzend darauf wirkt, nämlich Eisenoxyd abscheidet, welches das Blau missfarbig macht.

Aus dem Niederschlage, welcher getrocknet das reinste Blau, das Pariserblau, giebt, stellt man sich durch Vermengung desselben, gewöhnlich im hydratischen Zustande, mit weifsen Körpern, geringere Qualitäten von Blau dar, welche die Namen Berlinerblau und Mineralblau führen. Die hierzu anwendbaren Körper sind Thonerde, welche aus reinem Alaun durch Pottasche niedergeschlagen und ausgesüfst dem Farbenbrei beim Aussüfsen zugesetzt wird; Kartoffelstärke, vorzüglich für leichte helle Waare, wird mit Wasser angerührt und mit dem Blau nass gemahlen; Schwerspath, Gyps und gebrannter weifser Thon, höchst fein gemahlen, für schwere Sorten, werden auf der Mühle mit dem Blau gemengt.

Bis zu dem Zeitpunkte, wo man das Blutlaugensalz in gröfserer Menge in reinem Zustande, das heifst krystallisirt, darzustellen lernte, benutzte man natürlich die durch Schmelzen von Pottasche und Thierkohle, mit oder ohne Zusatz von Eisen, und Auslaugen der Schmelze bereitete Blutlauge zur Bereitung des Berlinerblaus. Wir wissen aus Früherm (Seite 596 u. f.), dass diese Blutlauge eine sehr unreine Auflösung von Blutlaugensalz darstellt, dass sie nämlich aufser diesem Salze: Cyankalium, kohlensaures Kali, auch wohl Schwefelkalium und Rhodankalium enthält. Die Anwendung einer reinen Eisenoxydlösung bei der Darstellung des Blaus mit Hülfe dieser Blutlauge würde unzweckmäfsig gewesen sein; es musste eine Eisenoxydullösung (Eisenvitriollösung) oder wenigstens eine oxydulhaltige Eisenoxydlösung genommen wer-

den, um das Cyankalium der Lauge in Blutlaugensalz zu verwandeln (Seite 587). Dem in der Eisenvitriollösung durch die Blutlauge entstandenen Niederschlage war kohlensaures Eisenoxydul oder Eisenoxyduloxyd beigemengt, wegen des Gehalts der Blutlauge an kohlensaurem Alkali; er war dadurch missfarbig. Durch Zusatz von Schwefelsäure, bis zur sauren Reaction, liefs sich dies aus dem Niederschlage ausziehen, wonach derselbe durch längere Berührung mit der Luft, beim Auswaschen und Trocknen, die tiefblaue Farbe des Berlinerblaus annahm. Anstatt der Schwefelsäure wurde für die geringen Sorten von Blau auch Alaun genommen. Alaun wirkt wie Schwefelsäure neutralisirend auf die Blutlauge und kohlensaures Eisenoxydul löst sich in Alaunlösung auf, indem es die Thonerde deplacirt; vermischt man daher die Eisenauflösung, vor der Fällung durch Blutlauge, mit Alaun, so wird durch das kohlensaure Alkali nicht das Eisenoxydul, sondern die Thonerde gefällt und so an die Stelle eines schmutzigen Niederschlags ein weifser in das Product gebracht, der das Gewicht desselben vermehrt.

Das reine Berlinerblau stellt getrocknet tiefblaue fast schwarz erscheinende Stücken dar, welche den Kupferglanz besitzen, den der Indigo beim Reiben mit dem Fingernagel annimmt, und welche zerrieben ein dunkelblaues Pulver geben. Es zeigt keine Spur von Krystallisation. Es gehört zu den sehr hygroscopischen Substanzen und enthält chemisch gebundenes Wasser. Beim Erwärmen giebt es anfangs Wasser, dann, in höherer Temperatur, bei der trocknen Destillation, Cyanammonium und viel kohlensaures Ammoniak unter beständiger Begleitung von Wasser, und es bleibt ein schwarzer Rückstand von Kohleneisen: Fe_2C_3 (Seite 552), der an der Luft zu rothem Eisenoxyd verglimmt. Enthält es Kaliumeisencyanür, wie das käufliche Blau, so findet sich im Rückstande cyansaures Kali (Berzelius).

Wie die Darstellung lehrt, wird das Berlinerblau weder von Wasser noch von verdünnter Schwefelsäure, Salpetersäure und Salzsäure aufgelöst; eben so wenig wirken Weingeist und Aether lösend auf dasselbe. Concentrirte Schwefelsäure bildet damit eine weifse kleisterartige Masse, die sich in einer gröfsern Menge der Säure löst. Von Wasser wird es aus dieser Lösung vollständig wieder niedergeschlagen, was ein Mittel abgeben kann, das käufliche Product zu reinigen. Concentrirte Salzsäure wirkt zersetzend, es geht Eisenchlorid in Lösung und es bleibt weifses Wasserstoff-Eisencyanür zurück. Concentrirte Salpetersäure zer-

setzt es ebenfalls, oxydirt nämlich die Bestandtheile desselben. In Wasser suspendirt wird es durch Chlorgas schön dunkelgrün und es geht Eisenchlorid in Lösung; die grüne Substanz nimmt beim Auswaschen und Trocknen wieder die blaue Farbe an (Berzelius). Suspendirt man es in frisch gefälltem Zustande in Wasser und leitet man durch die Flüssigkeit Schwefelwasserstoffgas, so erleidet das Eisenoxyd desselben eine ähnliche Zersetzung wie sie das Eisenchlorid durch Schwefelwasserstoff erleidet. Es wird ihm nämlich durch den Wasserstoff des Schwefelwasserstoffs Cyan entzogen, es entsteht also Cyanwasserstoffsäure, und es bleibt weifses Eisencyanür zurück, dem der Schwefel aus dem Schwefelwasserstoff beigemengt ist (Seite 587). Dieselbe Reduction erfolgt unter ähnlichen Umständen durch Digestion mit metallischem Eisen und Zink. Durch Einwirkung des Sonnenlichts wird es ebenfalls entfärbt, wie man oft an seidenen Zeugen zu bemerken Gelegenheit hat, die ihm ihre schöne blaue Farbe *(Bleu Raymond)* verdanken. Im Dunkeln stellt sich die blaue Farbe wieder ein. Kalilauge zersetzt das Berlinerblau sehr leicht, es wird Eisenoxyd abgeschieden und es entsteht eine Lösung von gelbem Blutlaugensalz (Seite 601), daher man es früher sehr gewöhnlich zur Bereitung von Doppelcyanüren benutzte, bis Posselt's leichte Darstellungsmethode des Wasserstoff-Eisencyanürs diesen Weg der Bereitung mehr und mehr verdrängte (Seite 605). Wie Kali wirken die übrigen alkalischen Basen und auch deren Kohlensäure-Salze. Beim Kochen mit Quecksilberoxyd und Wasser giebt es eine Auflösung von Quecksilbercyanid und einen dunkelbraunen Rückstand, der beim Uebergiefsen mit Salzsäure blau wird, also neben Eisenoxyd noch Cyaneisen enthält.

Sehr bemerkenswerth ist die Auflöslichkeit des Berlinerblaus in Oxalsäure enthaltendem Wasser, welche von Stephen und Nash zuerst beobachtet wurde. Man übergiefst das Berlinerblau mit Salzsäure oder verdünnter Schwefelsäure, lässt es 1 bis 2 Tage damit stehen, entfernt dann die Säure durch Abgiefsen, wiederholtes Anrühren mit Wasser, Absetzenlassen u. s. w., verreibt es dann mit $^1/_6$ oder $^1/_8$ seines Gewichts Oxalsäure und giefst allmälig Wasser hinzu, worin sich Alles klar löst. Die entstandene Lösung lässt sich als blaue Tinte benutzen. Die vorgängige Behandlung des Blaus mit Salzsäure oder Schwefelsäure hat keineswegs allein den Zweck, etwa vorhandene Beimengungen (z. B. Thonerde) zu entfernen, sondern erhöht auch bei dem reinsten Blau die Löslichkeit in Oxalsäure (Karmarsch).

Dass anstatt des trocknen Präparats noch besser das frisch gefällte genommen werden kann, braucht wohl kaum gesagt zu werden.

Das Berlinerblau erleidet eine ausgedehnte Anwendung als Farbesubstanz. Es darf hierbei, wie sich aus dem Mitgetheilten ergiebt, nicht mit alkalischen Substanzen, z. B. nicht mit Kalk, zusammengebracht werden. Man benutzt es in den Kattundruckereien und Tapetendruckereien zu Blau und Grün, und färbt damit Seide, Baumwolle und Wolle, indem man diese mit Eisensalzen beizt und mit (gelbem oder rothem) Blutlaugensalz ausfärbt.

Berlinerblau aus Eisenoxydulsalzen und rothem Blutlaugensalze. Während das gelbe Blutlaugensalz in den Auflösungen der Eisenoxydsalze einen Niederschlag von Berlinerblau hervorbringt, erzeugt das rothe Blutlaugensalz einen Niederschlag von Berlinerblau in den Auflösungen der Eisenoxydulsalze. Schon Gmelin erkannte, dass die Zusammensetzung dieses letztern Berlinerblaus abweichen müsse von der Zusammensetzung des erstern, dass es ein dem rothen Blutlaugensalze entsprechendes Eisencyanürcyanid enthalten müsse, also ein Cyanür-Cyanid, worin auf dieselbe Menge von Cyanür nur halb so viel Cyanid komme als in dem Cyanür-Cyanid jenes Berlinerblaus. Es hinterliefs nämlich beim Glühen $2\frac{1}{2}$mal so viel Eisenoxyd als aus dem angewandten rothen Blutlaugensalze resultirte. Während daher in dem Berlinerblau aus gelbem Blutlaugensalz ein Eisencyanürcyanid enthalten ist, in welchem auf 3 Aeq. Eisencyanür 2 Aeq. Eisencyanid kommen: $3\,FeCy + 2\,Fe_2Cy_3$, ist in dem Berlinerblau aus rothem Blutlaugensalz ein Eisencyanürcyanid enthalten, in welchem auf 3 Aeq. Eisencyanür 1 Aeq. Eisenoxyd kommt: $3\,FeCy + Fe_2Cy_3$. Dies lässt sich auf folgende Weise veranschaulichen:

3 Aeq. gelbes Blutlaugensalz.		2 Aeq. Eisenoxyd.		Berlinerblau.
$6\,KaCy + 3\,FeCy$	und	$2\,Fe_2O_3$	geben	$2\,Fe_2Cy_3 + 3\,FeCy$.
1 Aeq. rothes Blutlaugensalz.		3 Aeq. Eisenoxydul.		Berlinerblau.
$3\,KaCy + Fe_2Cy_3$	und	$3\,FeO$	geben	$3\,FeCy + Fe_2Cy_3$.

Wie bei dem Fällen von Berlinerblau mit gelbem Blutlaugensalz stets Kalium-Eisencyanür in den Niederschlag eingeht (Seite 613), so geht auch bei dem Fällen von Berlinerblau mit rothem Blutlaugensalz stets Kalium-Eisencyanid in den Niederschlag, derselbe ist also eben so wenig ein reines Eisencyanürcyanid

als jenes. Man darf aber nach Analogie annehmen, dass das reine dem rothen Blutlaugensalze proportional zusammengesetzte Eisencyanürcyanid mittelst Wasserstoff-Eisencyanid zu erhalten sein werde (Seite 613). Völkel fand in einem mit rothem Blutlaugensalze gefällten Blau, abgesehen von dem Gehalte an Wasser, auf 25,59 Eisen: 5,28 Kalium und 33,68 Cyan, woraus sich die Formel: $(3\,KaCy + Fe_2Cy_3) + 4\,(3\,FeCy + Fe_2Cy_3)$ berechnet, nach welcher es also eine Verbindung von 1 Aeq. Kalium-Eisencyanid mit 4 Aeq. eines dem Kalium-Eisencyanid proportionalen Eisencyanürcyanids darstellt.

Dies Berlinerblau gleicht im Aeufsern dem gewöhnlichen Berlinerblau bis zum Verwechseln, es ist nur etwas heller. Es ist eben so unlöslich in Wasser, Alkohol und verdünnten Säuren. Durch sein Verhalten gegen Kalilauge kann es aber sogleich unterschieden werden, es giebt nämlich beim Kochen damit nicht eine Lösung von gelbem Blutlaugensalz, sondern eine Lösung von rothem Blutlaugensalz mit Zurücklassung eines grauen Rückstandes, welcher Eisencyanür und Kalium-Eisencyanid enthält (Campbell). Das unter dem Namen Turnbulls Blau im Handel vorkommende Berlinerblau ist Berlinerblau aus rothem Blutlaugensalz; man wendet zu dessen Darstellung nicht das reine Salz an, sondern eine mit Chlornatron und Salzsäure versetzte Lösung des gelben Blutlaugensalzes.

Lösliches Berlinerblau. Wenn man die Auflösung von gelbem Blutlaugensalz mit einer Eisenoxydsalzlösung in der Weise fällt, dass in der Flüssigkeit ein Antheil des ersten Salzes, des Blutlaugensalzes, unzersetzt, im Ueberschuss, bleibt, so erhält man ein Berlinerblau, das sich eben so gut als das gewöhnliche aus der salzhaltigen Flüssigkeit ablagert und sich durch Filtriren von dieser trennen lässt, das sich aber, sobald die Salze durch das Waschwasser bis zu einem gewissen Punkte entfernt sind, in dem Waschwasser zu einer prächtig blauen Flüssigkeit auflöst. Wird dies Berlinerblau, sobald es sich im Waschwasser zu lösen beginnt, getrocknet, so ist es am Aeufsern von dem gewöhnlichen unlöslichen Blau nicht zu unterscheiden, aber es hat seine Löslichkeit in Wasser ungeschmälert beibehalten. Aus der Lösung wird es durch Salze und durch Alkohol niedergeschlagen, aber nach Entfernung der Salze oder des Alkohols durch Waschen löst es sich von Neuem auf.

Dies lösliche Berlinerblau ist eine Verbindung des gewöhnlichen Berlinerblaus mit Kalium-Eisencyanür, nach Liebig (Hand-

wörterbuch) 2 Aeq. des erstern auf 1 Aeq. des letztern enthaltend, also (2 KaCy + FeCy) + 2 (3 FeCy + 2 Fe_2Cy_3). Berzelius giebt an, dass dasselbe frisch gefällt nur theilweis vom Wasser gelöst werde, dass die Lösung beim Verdampfen in gelinder Wärme einen in Wasser löslichen Rückstand hinterlasse, dessen Analyse ein Resultat ergeben habe, welches annähernd der Zusammensetzung aus 1 Aeq. Kalium-Eisencyanür und 1 Aeq. des gewöhnlichen Berlinerblaus entspreche: (2 KaCy + FeCy) + (3 FeCy + 2 Fe_2Cy_3), während das, was das Wasser ungelöst lasse, auf 1 Aeq. Kalium-Eisencyanür 2 Aeq. Berlinerblau enthalte. Diese letzte Verbindung sei es, welche sich dem gewöhnlichen Berlinerblau bei der Darstellung mit gelbem Blutlaugensalze beimische und den Kaliumgehalt desselben verursache. Ueber die Veränderung, welche es beim anhaltenden Auswaschen erleidet, ist schon oben Seite 614 gesprochen worden. Ich will bemerken, dass von mir oft beträchtliche Quantitäten von löslichem Berlinerblau dargestellt worden sind und dass ich niemals eine unvollständige Löslichkeit desselben, im getrockneten Zustande, wahrgenommen habe. Wenn die Lösung des löslichen Berlinerblaus an der Luft eingedampft wird, so bildet sich darin eine gröfsere Menge Kalium-Eisencyanid, sie wird grünlich, und es scheidet sich etwas Berlinerblau ab. Löst man den Rückstand in Wasser, filtrirt man die Lösung von dem ausgeschiedenen Berlinerblau und giebt man dann so viel Alkohol zu als zur Fällung erforderlich, so bleibt Kalium-Eisencyanid in Lösung, und das gefällte Blau enthält, nach Berzelius, auf 2 Aeq. Kalium-Eisencyanür 3 Aeq. Berlinerblau: 2 (2 KaCy + FeCy) + 3 (3 FeCy + 2 Fe_2Cy_3).

Der weifse Niederschlag, welcher durch gelbes Blutlaugensalz in der Lösung eines Eisenoxydulsalzes entsteht (S. 612), eine Verbindung von Kaliumcyanür mit Eisencyanür oder von Kalium-Eisencyanür mit Eisencyanür, färbt sich beim Auswaschen, oder wenn man ihn feucht der Luft aussetzt, nach und nach dunkelblau, durch Einwirkung des Sauerstoffs der Luft. So lange das Waschwasser noch Salze enthält, bleibt er ungelöst, aber nach Entfernung derselben löst er sich vollkommen in Wasser zu einer schön dunkelblauen Flüssigkeit, welche eingetrocknet ein Berlinerblau giebt, das in Wasser wiederum vollständig löslich ist, und aus dieser Lösung durch Salze, wie das vorhin besprochene lösliche Berlinerblau, aber nicht durch Alkohol, gefällt wird, wenigstens nicht so leicht als dies. Nach Berzelius ist dies lösliche Berlinerblau eine Ver-

bindung von 1 Aeq. des gewöhnlichen Berlinerblaus mit 1 Aeq. Eisenoxyd: $(3\,FeCy + 2\,Fe_2Cy_3) + Fe_2O_3$, weshalb es den Namen basisches Berlinerblau erhalten hat. Wenn, wie es Berzelius für wahrscheinlich hält, der weifse Niederschlag der Formel: $KaCy + 2\,FeCy$ entspricht, so lässt sich die Entstehung dieses basischen löslichen Berlinerblaus aus demselben, durch Einwirkung des Sauerstoffs der Luft, auf folgende Weise veranschaulichen.

$$6\,(KaCy + 2\,FeCy) \text{ und } 3\,O \text{ geben } (3\,FeCy + 2\,Fe_2Cy_3) + Fe_2O_3 \text{ und } 3\,(2\,KaCy + FeCy).$$

Durch den Sauerstoff der Luft wird also ein Antheil Eisen des Eisencyanürs zu Eisenoxyd oxydirt, das abgeschiedene Cyan dient zur Bildung von Eisencyanid; das entstandene Eisencyanürcyanid (Berlinerblau) verbindet sich mit dem Eisenoxyd zu basischem Berlinerblau und das Cyankalium giebt mit einem Theile Eisencyanür: Blutlaugensalz, das sich theils auflöst und ausgewaschen wird, theils aber auch, wenigstens ist dies wahrscheinlich, in das basische Berlinerblau eingeht.

Liebig giebt dem weifsen Niederschlage die Formel: $2\,(Cy_3Fe) + 3\,{}^{Ka}_{Fe}$ (Ferrocyankaliumeisen), welche der Formel: $KaCy + 5\,FeCy$ entspricht; 2 Aeq. desselben enthalten hiernach die Bestandtheile von 1 Aeq. Ferrocyankalium (Blutlaugensalz) und 3 Aeq. Ferrocyaneisen: $3\,((Cy_3Fe)\,Fe_2)$. Bei Zutritt von Sauerstoff gehen 3 Aeq. davon in letztere Verbindung ein zu $3\,(Cy_3Fe) + 6\,Fe + 3\,O$, das ist zu $2\,Fe_2 + 3\,(Cy_3Fe) + Fe_2O_3$ und das Ferrocyankalium trennt sich davon und löst sich in Wasser auf. Das Vorhandensein von starken Säuren verhindert die Entstehung des basischen Berlinerblaus, weil das Eisenoxyd mit denselben in Verbindung tritt.

Man kann die Lösungen beider löslichen Arten von Berlinerblau, wie die Lösung des gewöhnlichen Berlinerblaus in Oxalsäure enthaltendem Wasser, als blaue Tinte benutzen. Man hat sie auch zum Bläuen der Wäsche empfohlen, aber es muss bemerkt werden, dass die Wäsche, wenn sie öfter damit gebläut wird, einen gelblichen Schein erhält, von Eisenoxydhydrat, welches durch das Alkali der Seife bei dem Waschen aus dem Berlinerblau abgeschieden wird.

Grünes Eisencyanürcyanid. Lässt man durch eine Auflösung von gelbem oder rothem Blutlaugensalz Chlorgas strei-

chen, bis zur vollständigen Verwandlung des Kaliums in Chlorkalium, und erhitzt man dieselbe dann zum Sieden, so scheidet sich ein leichtes grünes Pulver aus, das durch Kochen mit dem 80 bis 100fachen Gewichte Salzsäure, bis eine filtrirte Probe der Säure bei Zusatz von Wasser nicht mehr Berlinerblau fallen lässt, von beigemengtem Eisenoxyd und Berlinerblau befreit werden kann, wonach der Rückstand, im Vacuo getrocknet, ein wasserhaltiges grünes Eisencyanürcyanid von der Formel: $FeCy_2 + Fe_2Cy_3 + 4\ HO$ darstellt. Er entspricht hiernach dem Eisenoxyduloxyd und lässt auf die Existenz einer analogen Chlorverbindung schliefsen (siehe auch Seite 607). An der Luft wird es allmälig blau; bei 180° C. giebt es Cyan, Wasser, etwas Cyanwasserstoffsäure und erhält dabei eine sehr intensiv purpurblaue Farbe. Wie schon die Bereitung zeigt, wird es von Säuren weit schwieriger angegriffen als das Berlinerblau. Aetzkalilösung scheidet sogleich Eisenoxyd aus und die Flüssigkeit enthält gelbes und rothes Blutlaugensalz. Dies grüne Cyanür-Cyanid bildet sich oft gelegentlich unter verschiedenen Umständen; so tritt es als Verunreinigung der ersten Krystallisation des rothen Blutlaugensalzes auf, und wenn gelbes oder rothes Blutlaugensalz längere Zeit mit Säuren in Berührung sind (Pelouze).

Nach Berzelius bekommt man oft ein käufliches Berlinerblau, welches, wenn man es zur Bereitung des Blutlaugensalzes anwendet, eine grünliche Auflösung giebt, die nicht zum Krystallisiren gebracht werden kann, sondern beim Eintrocknen grüne Schuppen liefert, die an der Luft dunkelgrau werden und sich mit grüner Farbe in Wasser lösen, indem sich ein grünes Pulver absetzt. Es ist dies eine besondere, nicht krystallisirbare, Modification des Blutlaugensalzes, die vielleicht ein grünes Cyaneisen enthält. Sie fällt Eisenoxydsalz blau wie das gewöhnliche Salz. Bis zum Schmelzen erhitzt und dann in Wasser gelöst giebt sie beim Verdampfen Krystalle des gewöhnlichen Blutlaugensalzes. Noch leichter als Kali bildet Baryt mit Eisencyanür ein grünes Doppelcyanür, es bleibt nach dem Krystallisiren des gewöhnlichen Salzes in Auflösung. Auch das Ammoniumsalz ist sehr geneigt, in der grünen Modification aufzutreten, es schiefst dann aus der sehr concentrirten reinen Lösung in grünen nadelförmigen Krystallen an (Berzelius' Lehrbuch. III. 576.).

Kobalt.

Zeichen: Co (*Cobaltum*). — Atomgewicht oder Aequivalent: 368,5 oder 29,48.

Der Name Kobalt, bereits gegen das Ende des 15. Jahrhunderts gebräuchlich, stammt von Kobold her, was Berggeist bedeutet. Bis man nämlich die Anwendbarkeit der Kobalterze zum Blaufärben des Glases kennen lernte (im 16. Jahrhundert), wusste man mit denselben, ohngeachtet sie ein so vortheilhaftes Aeufsere besafsen, nichts anzufangen, und es glaubten sich daher die Bergleute beim Auffinden derselben von Kobolden geneckt. Die Benutzung der Erze zur Fabrikation der Smalte und zur Darstellung der blauen Farben auf Porzellan, Fayence u. s. w. hat den Werth der Kobalterze, da dieselben ziemlich selten und nicht in reichlicher Menge vorkommen, hoch gehalten, aber es ist wahrscheinlich, dass in Folge der ausgedehnten Fabrikation des künstlichen Ultramarins (Seite 354), einer blauen Farbe, welche die Smalte und das Kobaltultramarin in vielen Fällen ersetzen kann, ihr Werth beträchtlich sinken wird. Brandt behauptete zuerst, dass die blaufärbende Wirkung der Erze, welche man zur Darstellung von Smalte benutzte, von einem eigenthümlichen Metalle herrührt, das er 1733, jedoch unrein, darstellte. Bergmann bestätigte 1780 die Eigenthümlichkeit des Metalls, und seit dieser Zeit sind die Verbindungen desselben von verschiedenen Chemikern untersucht worden.

Das Kobalt findet sich in der Natur meist verbunden mit Arsen und Schwefel, auch mit Sauerstoff, in den Kobalterzen; gediegen kommt es in geringer Menge in dem Meteoreisen vor. Die wichtigsten Kobalterze sind die folgenden: Speifskobalt, Arsenkobalt: CoAs, einige Varietäten auch Co_2As_3, kommt theils in metallglänzenden zinnweifsen, spröden, dem regulären Systeme angehörenden Krystallen, theils derb und eingesprengt vor. Dasselbe ist das wichtigste Kobalterz des Königreichs Sachsen, wo es besonders bei Schneeberg und Annaberg angetroffen wird. — Glanzkobalt, die Verbindung von Arsenkobalt mit Schwefelkobalt: CoAs, CoS_2, theils in metallglänzenden, röthlichweifsen spröden regulären Krystallen, theils derb und eingesprengt. Bekannt ist der Glanzkobalt von Tunaberg (Schweden) und Skutterud (Norwegen). — Schwarzer Erdkobalt, eine Verbindung von Kobaltoxyd, Manganoxyd

und Wasser, in bläulich schwarzen, erdigen, traubigen, nierenförmigen Massen oder als Anflug; besonders bei Saalfeld in Thüringen. — Kobaltblüthe, wasserhaltiges basisch arsensaures Kobaltoxydul, in stern- oder büschelförmig gruppirten zarten hellrothen Krystallen oder als erdiger Ueberzug, findet sich hier und da mit anderen Kobalterzen. In allen Erzen des Kobalts ist dies Metall theilweise durch mit ihm isomorphe Metalle, so namentlich durch Eisen, Nickel und Mangan vertreten, und nicht selten finden sich Kupfer-, Wismuth-, Blei-Verbindungen beigemegt.

Unter den Namen Zaffer, Safflor, Kobaltsafflor werden, besonders von den sächsischen und böhmischen Blaufarbenwerken (Smaltefabriken), aufbereitete und abgeröstete Kobalterze in den Handel gebracht, welche die Porzellan-, Fayence-, Glas-Fabrikanten u. s. w. zur Darstellung reiner Kobaltpräparate kaufen. Kopp, in seiner Geschichte der Chemie, vermuthet, dass das Wort Zaffer aus Sapphir entstanden sei. Die Bereitung des Safflors beruht auf guter Handscheidung der Kobalterze, mechanischer Zerkleinerung, Beseitigung der Bergart durch Schlämmen und möglichster Entfernung des vorhandenen Schwefels und Arsens durch Rösten, das anfangs ohne Zusatz, zuletzt mehrmals mit Zuschlag von Kohlenklein bewerkstelligt wird, bis nicht mehr Dämpfe von arseniger Säure entweichen, wobei auch metallisches Wismuth zum Theil absaigert (Lampadius). Die Safflore enthalten hiernach zum Theil die Bestandtheile des Erzes in einem durch das Rösten, das heifst durch Oxydation, veränderten Zustande, und sie enthalten weniger Arsen und Schwefel als die Erze, weil diese Bestandtheile beim Rösten flüchtige Oxydationsproducte geben. Kobaltoxyd und Kobaltoxydul, arsensaures und arsenigsaures Kobaltoxydul, Nickeloxydul, Eisenoxyd, Wismuthoxyd, Manganoxyd, Gangart und Spuren von Schwefelsäure kommen in den Safflоren vor, und je nach ihrer Reinheit unterscheidet man ordinäre, mittlere, feine Safflore (: OS, MS, FS und FFS). Aus dem Umstande, dass man den Zaffer mit Sand verfälscht in den Handel gebracht hat, ist wahrscheinlich die irrige Ansicht entstanden, dass derselbe ein Gemenge von gerösteten Kobalterzen und Sand sei (Lampadius). In Schweden bereitet man einen Zaffer, welcher kieselsaures Kobaltoxydul ist, dadurch, dass man eine Auflösung von schwefelsaurem Kobaltoxydul mit kieselsaurem Kali fällt.

Bearbeitung der Kobalterze oder des Zaffers zur Darstellung der Kobaltverbindungen und des Kobalts. Die Abscheidung einiger, das Kobalt in seinen Erzen oder

im Zaffer begleitenden Metalle, ist mit nicht gewöhnlichen Schwierigkeiten verbunden, und es haben sich daher die ausgezeichnetsten Chemiker mit diesem Gegenstande beschäftigt. Bei den zur Gewinnung reiner Kobaltverbindungen vorgeschlagenen Wegen hat man gewöhnlich die arsenhaltigen Kobalterze im Auge gehabt, so den Speifskobalt und Glanzkobalt, welche kein Mangan oder doch nur geringe Mengen desselben enthalten, und sie nehmen deshalb auf das Vorhandensein dieses Metalles, welches im Erdkobalt in so beträchtlicher Menge enthalten ist, keine Rücksicht.

Das Arsen kann aus den Kobalterzen entweder allein oder gleichzeitig mit anderen Metallen und namentlich auch mit dem Eisen entfernt werden. 1) Wenn man die Kobalterze gepulvert durch Salpetersäure unter Zusatz von Salzsäure oder durch ein Gemisch von Schwefelsäure und Salpetersäure oxydirt, und die Flüssigkeit zur Entfernung eines Theils des vorhandenen Ueberschusses an Säure verdampft, so scheidet sich, beim Verdünnen mit Wasser, die aus dem Arsen entstandene arsenige Säure theilweise aus und kann auf diese Weise getrennt werden. Das in der Auflösung dann noch rückständige Arsen, so wie die durch Schwefelwasserstoff fällbaren Metalle sind hierauf durch Schwefelwasserstoffgas zu entfernen, wonach neben Kobalt nur noch Eisen und Nickel (und Mangan) in der Flüssigkeit vorhanden sein können. Vor weiterer Verarbeitung derselben muss dann das Eisenoxydul oder Eisenchlorür mittelst Chlorgas oder mittelst Salpetersäure in Oxyd oder Chlorid umgewandelt werden. (Siehe unten.) — 2) Nach Wöhler vermischt man zur Abscheidung des Arsens das gepulverte Erz mit dem gleichen Gewichte Schwefel und dem dreifachen Gewichte Pottasche, erhitzt das Gemenge in einem hessischen Tiegel anfangs nur gelinde, um das Uebersteigen zu verhindern, zuletzt bis zum Rothglühen, damit es schmilzt. Die vorhandenen Metalle werden hierbei in Schwefelmetalle verwandelt; das Schwefelarsen verbindet sich mit Schwefelkalium zu einem im Wasser löslichen Schwefelsalze. Behandelt man daher die geschmolzene Masse, nach dem Erkalten, mit Wasser, so bleiben die Sulphurete von Kobalt, Eisen etc. ungelöst, während sich die Verbindung des Schwefelkalium mit Schwefelarsen in Wasser auflöst. Die Sulphurete werden durch Schwefelsäure, der man in kleinen Antheilen Salpetersäure zugiebt, zersetzt, die Lösung hierauf weiter behandelt. — 3) Wenn man 1 Thl. des arsenhaltigen Erzes fein gepulvert mit 3 Thln. Salpeter und 1 Thl. kohlensaurem Natron schmilzt und die geschmolzene Masse mit

Wasser auslaugt, so ist der Rückstand frei von Arsen (Hermbstädt, Wöhler).

Wurde die Ausscheidung des Arsens nach der unter 1) angeführten Methode bewerkstelligt, so wurden gleichzeitig auch, wie angegeben, die übrigen etwa vorhandenen durch Schwefelwasserstoff aus sauren Lösungen fällbaren Metalle, so namentlich Kupfer, Wismuth (auch Blei) entfernt; bei Befolgung der anderen beiden Methoden finden sich diese noch neben Kobalt, Eisen etc. im Rückstande, und sie müssen aus der Auflösung desselben in Schwefelsäure oder Salzsäure, durch Schwefelwasserstoffgas fortgeschafft werden.

Aus der von Arsen, Kupfer u. s. w. befreiten Auflösung kann nun das Eisen auf mehrfache Weise entfernt werden, immer aber ist es hierzu erforderlich, dass es sich als Oxyd (oder Chlorid), nicht als Oxydul in der Auflösung befindet. Da nun durch Behandlung mit Schwefelwasserstoff das Eisenoxyd zu Oxydul desoxydirt worden ist, so muss man dasselbe nach dieser Behandlung zuerst wieder in Oxyd umändern, entweder indem man Chlorgas durch die Auflösung leitet oder indem man die Auflösung mit Salpetersäure kocht. Versetzt man hierauf die Flüssigkeit in der Siedhitze mit einer Auflösung von kohlensaurem Kali, so scheidet sich, ehe noch dieselbe vollkommen neutral wird, das Eisenoxyd als basisches Salz ab und man kann selbst fast genau neutralisiren, weil nicht eher kohlensaures Kobaltoxydul niederfällt, als bis alles Eisenoxyd entfernt ist. Ein kleiner Antheil von abgeschiedenem kohlensauren Kobaltoxydul trägt zur vollständigen Entfernung des Eisenoxyds bei, weil dies Oxyd, wie oben Seite 535 angegeben ist, durch die Oxyde der Magnesiagruppe gefällt wird, und er kann, nach Anthon, auf ähnliche Weise zugleich die Abscheidung von vorhandenem Nickeloxydul bewerkstelligen (s. Nickel).

Die Scheidung des Eisens kann auch mit der des Arsens verbunden werden, besonders in den Fällen, wo nur wenig Arsen vorhanden ist, so z. B. bei der Verarbeitung von Zaffer. Sind nämlich neben dem Eisenoxyd in der Auflösung Arsensäure oder arsenige Säure enthalten, und fällt man auf eben beschriebene Weise in der Wärme mittelst kohlensaurem Kali, so ist der Niederschlag arsensaures oder arsenigsaures Eisenoxyd. Wäre die Menge des vorhandenen Eisenoxyds nicht hinreichend, um die vorhandenen Säuren des Arsens vollständig zu binden, so würde bei vollkommener Neutralisation auch (rosenrothes) arsensaures und arsenigsaures Kobaltoxydul niederfallen, also ein Ver-

lust an Kobaltoxydul entstehen. Um diesen Verlust zu vermeiden, setzt man in solchem Falle, vor oder bei der Fällung, eine Eisenoxydauflösung zu, wodurch die erforderliche Menge von Eisenoxyd in die Flüssigkeit kommt. Es ist an der Farbe des durch das kohlensaure Kali entstehenden Niederschlags leicht zu erkennen, ob die Arsensäure oder ob das Eisenoxyd überwiegend vorhanden sind. Der Niederschlag ist nämlich im ersteren Falle weifs oder doch hell, im letzteren Falle mehr oder weniger braun. Wird daher ein weifser oder röthlicher Niederschlag erhalten, so fügt man Eisenoxydlösung so lange hinzu, bis ein bräunlicher Niederschlag entsteht (Berthier).

Bei der grofsen chemischen Aehnlichkeit des Nickels und Kobalts hat man bei der Verarbeitung der Kobalterze, nach der Abscheidung des Arsens, Kupfers, Eisens, das Kobalt und Nickel gemeinschaftlich in Auflösung. Die Scheidung derselben ist gewöhnlich die mühsamste und kostspieligste Operation des ganzen Processes. Nach Laugier fällt man aus der Auflösung durch kohlensaures Kali gemeinschaftlich Kabaltoxydul und Nickeloxydul als Kohlensäure-Salze, behandelt den gut ausgewaschenen Niederschlag noch feucht mit einer Auflösung von Oxalsäure, wodurch unlösliches oxalsaures Kobaltoxydul und Nickeloxydul entstehen, giefst die Flüssigkeit, welche die überschüssige Säure enthält, ab, löst die Oxalsäure-Salze in Ammoniakflüssigkeit auf, und lässt die Lösung in einer Abdampfschale stehen. Unter Verflüchtigung von Ammoniak scheidet sich grünes Nickelsalz ab, während Kobaltsalz mit tief rosenrother Farbe in Auflösung bleibt. Die klare Lösung wird in ein anderes Gefäfs gegossen, darin noch ohngefähr 24 Stunden stehen gelassen, um zu erkennen, ob weitere Ausscheidung von Nickelsalz erfolgt, und wenn dies nicht der Fall, zur Trockne eingedampft. Der hier bleibende Rückstand ist frei von Nickel, aber das abgeschiedene Nickelsalz enthält etwas Kobalt und kann wiederholt mit Ammoniak behandelt werden, wenn man dasselbe rein haben will. Ich kann aus Erfahrung sagen, dass diese Methode der Trennung, die allerdings etwas zeitraubend ist, sehr gute Resultate giebt und viel häufiger, als es geschieht, noch jetzt angewandt zu werden verdient. — Die von Philips gegebene Methode der Scheidung des Kobalts vom Nickel eignet sich besser zur Trennung einer kleinen Quantität Kobalt von Nickel und soll deshalb bei dem Nickel angeführt werden. — Auf das so abweichende Verhalten der Kobalt- und Nickel-Auflösung gegen Cyankalium (Seite 591) hat Liebig eine

Scheidungsmethode der beiden Metalle gegründet (Ann. d. Chem. und Pharm. 42. S. 291). In der Auflösung des Nickeloxydulsalzes bringt Cyankalium einen grünlichen Niederschlag von Nickelcyanür hervor, der sich im Uebermaafse von Cyankalium leicht löst; die Lösung, welche durch Erhitzen keine Veränderung erleidet, enthält Kalium-Nickelcyanür: KaCy + NiCy, das durch verdünnte Schwefelsäure zerlegt wird, indem diese Säure das Nickelcyanür abscheidet. In der Auflösung eines Kobaltoxydulsalzes bringt Cyankalium einen schmutzig gelben Niederschlag von Kobaltcyanür hervor, der sich im Uebermaafse des Fällungsmittels ebenfalls vollständig, wahrscheinlich zu Kalium-Kobaltcyanür: KaCy + CoCy, auflöst. Beim Erwärmen, besonders unter Zusatz von Blausäure und Kalilauge, erleidet aber die Lösung eine wesentliche Veränderung; es entsteht nämlich in derselben Kalium-Kobaltcyanid: 3 KaCy + Co_2Cy_3 (dem rothen Blutlaugensalz entsprechend), und Säuren, z. B. Schwefelsäure, Salzsäure, wirken nicht im mindesten zersetzend darauf, selbst beim Erhitzen damit. Dies Kalium-Kobaltcyanid bringt in Nickeloxydullösung einen bläulich weifsen Niederschlag von Nickel-Kobaltcyanid: 3 NiCy + Co_2Cy_3 hervor. Hat man nun eine gemischte Lösung von Nickeloxydul- und Kobaltoxydul-Salz bis zur Wiederauflösung des entstandenen Niederschlags mit Cyankalium versetzt, und die Lösung erwärmt, so werden beim Ansäuern mit Salpetersäure, in der Kälte, je nach dem Verhältniss der beiden Metalle, drei verschiedene Fälle eintreten können. Kommen die Metalle in dem Verhältnisse von 2 Aeq. Kobalt auf 3 Aeq. Nickel vor (das Verhältniss wie im Nickel-Kobaltcyanid), so entsteht ein Niederschlag von Nickel-Kobaltcyanid, und die abfiltrirte Flüssigkeit enthält weder Kobalt noch Nickel. Kommt weniger Nickel vor, als diesem Verhältnisse entspricht, so entsteht derselbe Niederschlag, und in der Flüssigkeit bleibt Kalium-Kobaltcyanid gelöst. Kommt endlich weniger Kobalt vor, so ist der entstehende Niederschlag ein Gemenge von Nickel-Kobaltcyanid und Nickelcyanür. Wenn man daher eine nickelhaltige Kobaltlösung, wie sie bei der Verarbeitung der Kobalterze erhalten wird, mit Cyankalium bis zur Wiederauflösung des entstandenen Niederschlags versetzt, die Lösung, zweckmäfsig unter Zusatz von etwas Blausäure und Kalilauge, erwärmt und dann kalt mit Schwefelsäure ansäuert, so wird der zweite der aufgeführten drei Fälle eintreten, nämlich alles Nickel als Nickel-Kobaltcyanid abgeschieden werden, und der gröfste Theil des Kobalts als Kalium-Kobaltcyanid in Lösung

bleiben. Der Niederschlag von Nickel-Kobaltcyanid giebt, mit Kalilauge digerirt, Nickeloxydhydrat und eine Auflösung von Kalium-Kobaltcyanid, die der andern ähnlichen Lösung zugegeben werden kann. Um aus dieser Lösung nun das Kobaltoxydul zu erhalten, dampft man dieselbe unter Zusatz von Salpeter ein, glüht den Rückstand und laugt mit Wasser aus, welches Kobaltoxydul zurücklässt.

Es ist schon oben erwähnt worden, dass die arsenhaltigen Kobalterze in der Regel nur Spuren von Mangan enthalten, dass man deshalb auf die Scheidung dieses Metalles bei den zur Reindarstellung der Kobaltverbindungen gegebenen Vorschriften keine Rücksicht genommen habe. Wir verdanken Wackenroder eine Methode zur Abscheidung des Mangans vom Kobalt (und auch vom Nickel). Versetzt man nämlich eine gewöhnliche nicht sehr saure Auflösung von Kobalt und Mangan mit essigsaurem Kali, so dass die stärkere Säure an das Kali tritt und essigsaures Kobalt und Manganoxydul entstehen, und leitet man hierauf Schwefelwasserstoffgas durch die Flüssigkeit, so fällt Schwefelkobalt nieder, und das Mangan bleibt in Auflösung, indem Schwefelkobalt durch Essigsäure nicht, Schwefelmangan aber durch diese Säure sehr leicht zersetzt wird. Man kann auch die Auflösung beider Metalle noch zweckmäfsiger mit gelben Schwefelwasserstoffammoniak oder mit Schwefelleberlösung fällen und alsdann concentrirten Essig hinzufügen, wodurch das Schwefelmangan gelöst wird, das Schwefelkobalt ungelöst bleibt.

Nach dem Mitgetheilten wird man nun leicht im Stande sein, den für die vorliegenden Umstände passendsten und kürzesten Weg der Abscheidung des Kobalts aus seinen Erzen zu finden.

Nach Entfernung des Arsens auf die von Wöhler angegebene Weise kann man z. B. aus der Auflösung, welche durch Behandeln der rückständigen Sulphurete (2) oder der Oxyde (3) mit Säuren, z. B. mit Schwefelsäure und Salpetersäure, erhalten worden ist, durch Schwefelwasserstoff das Kupfer u. s. w. fällen, das Eisenoxydul hierauf in Eisenoxyd umändern, dies durch kohlensaures Kali auf beschriebene Weise fortschaffen und nun der, Kobalt und Nickel enthaltenden Lösung saures oxalsaures Kali (Sauerkleesalz) hinzufügen, wodurch Oxalsäure-Salze von Kobaltoxydul und Nickeloxydul erhalten werden, die man nach der Methode von Laugier weiter behandelt. Uebergiefst man diese Oxalsäure-Salze mit wenig Ammoniakflüssigkeit, so löst sich vor dem oxalsauren Kobaltoxydul das oxalsaure Nickeloxydul auf und es ist auch auf

diese Weise eine Scheidung zu erreichen (Hess). Wäre Mangan in beachtenswerther Weise vorhanden, so müsste man vor dem Fällen mit Sauerkleesalz auf angegebene Weise erst das Mangan entfernen, das Schwefelkobalt und Schwefelnickel durch Schwefelsäure oder Salzsäure und Salpetersäure wieder zersetzen und auflösen.

Von den Methoden, welche man zur Darstellung gröfserer Mengen von Kobaltverbindungen empfohlen hat, verdient indess gewiss die folgende von Liebig besondere Beachtung. Es wird für dieselbe ein durch Rösten von Arsen möglichst befreites Kobalterz verlangt, also wohl zweckmäfsig möglichst reiner Zaffer benutzt. Man schmilzt auf 1 Thl. des gerösteten Erzes 3 Thle. zweifach schwefelsaures Kali in einem Tiegel, trägt das Erz in kleinen Antheilen in das schmelzende Salz ein, von welchem es allmählig aufgelöst wird, setzt das Erhitzen fort, bis jeder Ueberschuss an Schwefelsäure entfernt ist (dies ist Hauptbedingung des Gelingens der Operation), schöpft dann den weichen Inhalt des Tiegels aus, beschickt diesen von neuem u. s. w. Durch Ausziehen der geschmolzenen Masse mit heifsem Wasser erhält man eine rosenrothe Auflösung von schwefelsaurem Kobaltoxydul, welche in der Regel völlig eisenfrei ist, niemals Arsen und Nickel enthält, in welcher aber, nach der Beschaffenheit des angewandten Erzes, Kupfer, Antimon und Wismuth vorkommen können, die durch Schwefelwasserstoff entfernt werden müssen. Diese vortreffliche Methode der Gewinnung eines reinen Kobaltoxydulsalzes gründet sich auf die Unzersetzbarkeit des schwefelsauren Kobaltoxyduls, und die Zersetzbarkeit des schwefelsauren Eisenoxyds und Nickeloxyds in gelinder Glühhitze, und auf die Unlöslichkeit der Arsensäure- (und Arsenigsäure-) Salze, namentlich des arsensauren Eisenoxyds in vollkommen neutralen Flüssigkeiten. Beim Eintragen des gerösteten Erzes in das schmelzende zweifach schwefelsaure Kali werden die in demselben enthaltenden Metalloxyde theils als Schwefelsäure-Salze, theils als Arsensäure-Salze aufgelöst. Wenn man nun den Ueberschuss der Schwefelsäure vollständig durch Erhitzen verjagt, das heifst, wenn man so lange erhitzt, bis das etwa noch verhandene zweifach schwefelsaure Kali durch Entlassen von Schwefelsäure in neutrales Salz verwandelt ist, so bleiben bei der Behandlung der geschmolzenen Masse mit Wasser arsensaure Metalloxyde (namentlich arsensaures Eisenoxyd) ungelöst, weil diese, wie erwähnt, in neutralen Flüssigkeiten unlöslich sind, und wenn die Menge der vorhandenen Arsensäure nicht

hinreichend war, um mit dem vorhandenen Eisenoxyd und Nickeloxyd arsensaure Salze zu bilden, so bleiben auch Eisenoxyd (oder doch ein unlöslich basisch schwefelsaures Eisenoxyd) und Nickeloxyd zurück, indem, wie angegeben, die Schwefelsäure-Salze dieser Oxyde beim Schmelzen die Schwefelsäure entlassen. Wäre im anderen Falle die Menge der Arsensäure im Erze so bedeutend, dass sie durch das vorhandene Eisenoxyd und Nickeloxyd nicht völlig gebunden werden könnte (was durch einen vorläufigen Versuch zu finden ist), so würde bei dem Behandeln der geschmolzenen Masse mit Wasser auch arsensaures Kobaltoxydul ungelöst bleiben, also ein Verlust an Kobalt herbeigeführt werden. Man muss in diesem Falle beim Schmelzen etwas calcinirten, mit $^1/_{10}$ Salpeter vermischten, Eisenvitriol zusetzen, um die Arsensäure vollständig an das Eisen zu binden. Da ein Ueberschuss von schwefelsaurem Eisenoxyd, wie erwähnt, nicht schadet, indem dies Salz in der Glühhitze zersetzt wird, und reines Eisenoxyd oder doch ein in neutralen Flüssigkeiten unlösliches basisches Salz zurücklässt, so möchte ein Zusatz von Eisenvitriol und Salpeter wohl immer anzuempfehlen sein.

Das Kobaltmetall erhält man durch Glühen von oxalsaurem Kobaltoxydul, bei Ausschluss der Luft als eine schwammige oder pulverige Masse, welche unter einer Decke von Glas (das kein schweres Metalloxyd enthalten darf) in dem Gebläseofen zu einem compacten Regulus geschmolzen werden kann. — Wird Kobaltoxydul unter Wasserstoffgas erhitzt, so erfolgt ebenfalls leicht Reduction, und das erhaltene Metall ist, wenn die Temperatur nicht bis zum Zusammensintern gesteigert wurde, sehr pyrophorisch, wie das auf gleiche Weise erhaltene Eisen (Seite 523). — Reducirt man auf gleiche Weise Kobaltchlorür durch Wasserstoffgas, so tritt das Metall, nach Peligot, in glänzenden Blättchen auf.

Das Kobalt hat eine röthlich weifse Farbe, ist hart und spröde und auf dem Bruche körnig. Es wird, nach den Angaben der meisten Chemiker, vom Magnet angezogen, aber nach Faraday ist es im völlig reinen Zustande nicht magnetisch. Es besitzt das specif. Gew. von 8,5 und schmilzt nur in sehr hoher Temperatur. Bei gewöhnlicher Temperatur hält es sich unverändert an der Luft, in der Glühhitze aber wird es oxydirt. Verdünnte Schwefelsäure und Salzsäure lösen es langsam, Salpetersäure aber löst es schnell auf. Die verdünnten Auflösungen sind roth und enthalten Oxydul oder das demselben proportionale Chlorür.

Verbindungen des Kobalts.

Es sind zwei Oxyde des Kobalts und zwei Verbindungen dieser beiden Oxyde bekannt. Die beiden Oxyde wurden früher Kobaltoxyd und Kobaltsuperoxyd genannt, aber wegen der Aehnlichkeit, welche das erstere mit dem Eisenoxydul und Manganoxyd zeigt und weil das letztere dem Eisenoxyd proportional zusammengesetzt ist, hat Winkelblech, dem wir eine Untersuchung über die Kobaltoxyde verdanken, denselben die Namen Kobaltoxydul und Kobaltoxyd gegeben.

Kobaltoxydul. — Formel: CoO. — Atomgewicht oder Aequivalent: 468,5 oder 37,48. — In 100: Kobalt 78,65, Sauerstoff 21,35. — Durch Erhitzen des Kobaltoxydulhydrats und kohlensauren Kobaltoxyduls, unter Ausschluss der Luft, erhält man das Kobaltoxydul als grünliches oder aschgraues Pulver. — Wird zu der Auflösung eines Kobaltsalzes, wie man sie z. B. bei der Verarbeitung der Kobalterze gewinnt, Kalilauge gegeben, so entsteht ein blauer hydratischer Niederschlag von basischem Salz (Winkelblech), welcher sich, bei gewöhnlicher Temperatur allmälig, beim Kochen schnell, in ein krystallinisches rosenrothes Pulver von Oxydulhydrat: CoO + HO (19,3 Proc. Wasser) umändert (Proust, Winkelblech, Beetz). Tröpfelt man daher die siedende Lösung des Kobaltsalzes in die siedende verdünnte Kalilauge, so entsteht sofort der rosenrothe Niederschlag. Bei nicht völligem Ausschluss der Luft und wenn man nicht luftfreie Auflösungen anwendet, also unter den gewöhnlichen Umständen, erscheinen die Niederschläge etwas missfarbig von beigemengtem braunen Oxydhydrat, das sich bei vorhandenem Ueberschuss der Alkalien leicht aus dem Oxydulhydrate bildet.

Die Kobaltoxydulsalze sind im wasserfreien Zustande meistens blau, im wasserhaltigen Zustande roth, und geben eine rothe Lösung. Das Schwefelsäure- und Salpetersäure-Salz, so wie das Chlorür, sind leicht löslich im Wasser, das Kohlensäure-, Phosphorsäure- und Borsäure-Salz sind unlöslich. Das Verhalten von Kalilauge gegen die Auflösung ist schon angegeben worden; — Ammoniakflüssigkeit bringt darin, wenn sie völlig neutral und nicht zu verdünnt sind, einen blauen Niederschlag von basischem Salz hervor, der bei Ausschluss der Luft sich allmälig in rosenrothes Hydrat umwandelt, bei Zutritt der Luft unter Sauerstoffab-

sorption aber grün, endlich braun wird oder sich zu einer braunen Flüssigkeit löst. Ammoniaksalze verhindern die Entstehung des Niederschlags und Salmiak löst ihn auf, wenn er noch nicht höher oxydirt worden, deshalb entsteht in sauren oder salmiakhaltigen Lösungen der Kobaltoxydulsalze durch Ammoniakflüssigkeit kein Niederschlag, sie werden dadurch violett roth gefärbt, welche Färbung indess durch Absorption von Sauerstoff in eine braune übergeht. Aus der ammoniakalischen rothen (noch nicht höher oxydirten) Lösung schlägt Kalilauge das Kobaltoxydul nicht nieder (Unterschied vom Nickel und Scheidung des Nickels vom Kobalt nach Philips; siehe Nickel). — Kohlensaures Kali und kohlensaures Ammoniak erzeugen in den Auflösungen der Kobaltoxydulsalze phirsichtblüthrothe Niederschläge, welche sich in kohlensaurem Ammoniak mit hellviolettrother Farbe auflösen. Diese Lösungen bleiben an der Luft unverändert. — Schwefelwasserstoff bringt in der Auflösung der Salze mit stärkeren Säuren und besonders bei vorhandener freier Säure keinen Niederschlag hervor; auf Zusatz von essigsaurem Kali oder aus den Essigsäure-Lösungen wird aber dadurch braunschwarzes Schwefelkobalt gefällt. Schwefelwasserstoff-Ammoniak schlägt braunschwarzes Schwefelkobalt nieder, das auf Zusatz stärkerer Säuren nur wenig gelöst wird, auf Zusatz von concentrirtem Essig fast gar nicht (Scheidung des Kobalts vom Mangan, nach Wackenroder). — Cyankalium bringt einen schmutzig gelben flockigen Niederschlag von Kobaltcyanür hervor, der sich im Uebermaafse des Fällungsmittels vollständig löst. Beim Erwärmen der Lösung und bei Gegenwart von freier Blausäure bildet sich Kalium-Kobaltcyanid, welches weder von verdünnten Säuren noch von Alkalien eine Veränderung erleidet (Scheidung des Nickels vom Kobalt, nach Liebig, siehe oben Seite 628). — Gelbes Blutlaugensalz fällt hellgrünes Kobalt-Eisencyanür; ein Gehalt an Eisen macht den Niederschlag bläulich; rothes Blutlaugensalz erzeugt einen braunrothen Niederschlag von Kobalt-Eisencyanid. — Oxalsäure und saures oxalsaures Kali fällen rosenrothes krystallinisches oxalsaures Kobaltoxydul, welches in Ammoniak, besonders auf Zusatz von etwas Säure oder kohlensaurem Ammoniak, mit rother Farbe löslich ist. Aus dieser Lösung scheidet sich beim Stehen an der Luft das Kobaltsalz nicht ab (Scheidung des Kobalts vom Nickel, nach Langier; siehe oben Seite 628). — Phosphorsaures Natron giebt einen violettrothen, in Ammoniak löslichen, Niederschlag.

Den Glasflüssen ertheilt das Kobaltoxydul eine intensiv und

schön blaue Färbung und man benutzt dasselbe, oder Verbindungen desselben, zum Färben des Glases und zur Darstellung von Farben auf Porzellan, Fayence u, s. w. (siehe unten Smalte). Es giebt kein einfacheres und sichereres Mittel, das Kobalt in irgend einer Verbindung nachzuweisen, als dieselbe vor dem Löthrohr mit Borax oder Phosphorsalz zu schmelzen. Mengt man Thonerdehydrat mit Kobaltoxydulhydrat, oder befeuchtet man Thonerde mit einer Auflösung von salpetersaurem Kobaltoxydul, so entsteht beim Erhitzen eine ausgezeichnet schön blaue Masse (siehe unten Thénard's Blau). Man benutzt aus diesem Grunde eine Auflösung von salpetersaurem Kobaltoxydul zur Erkennung der Thonerde in Mineralien, indem man die Mineralien, mit jener Auflösung befeuchtet, vor dem Löthrohre erhitzt, natürlich nicht bis zum Schmelzen. Zinkoxyd wird unter gleichen Umständen durch salpetersaures Kobaltoxydul grün gefärbt (siehe unten Rinnmann's Grün), und Magnesia schwach rosenroth.

Kobaltoxyd. — Formel: Co_2O_3. — Atomgewicht oder Aequivalent: 1037 oder 82,96. — In 100: Kobalt 71,10, Sauerstoff 28,9. — Schmilzt man salpetersaures Kobaltoxydul, so scheiden sich unter Entwickelung von rothen Dämpfen bald schwarzgraue Körner ab und es entsteht endlich eine feste stahlgraue Masse von Kobaltoxyd, welche jedoch hartnäckig Salpetersäure zurückhält und zur vollständigen Entfernung derselben fein zerrieben im Porzellantiegel erhitzt werden muss, bis nicht mehr rothe Dämpfe entweichen. — Wenn man in Kobaltoxydulhydrat oder kohlensaures Kobaltoxydul, das im Wasser suspendirt ist, Chlor leitet, so lange dies absorbirt wird, oder wenn man eine Auflösung von salpetersaurem Kobaltoxydul mit Chlornatronauflösung, der Kalilauge zugesetzt worden ist, vermischt, so entsteht ein braunschwarzer Niederschlag von Kobaltoxydhydrat, welcher sich nach dem Aufkochen der Flüssigkeit leicht auf dem Filter auswaschen lässt und der nach Winkelblech der Formel: Co_2O_3, 3HO, nach Hess der Formel: $Co_2O_3 + 2HO$ entspricht. — Aus einer mit Ammoniak übersättigten Auflösung eines Kobaltoxydulsalzes, die durch Sauerstoffabsorption an der Luft braun gefärbt ist, schlägt Kali dasselbe Hydrat nieder (Winkelblech).

Nur mit einigen schwachen Säuren kann sich das Kobaltoxyd ohne Zersetzung verbinden, nach Beetz sogar nur mit Essigsäure, von den meisten wird es schon in der Kälte, besonders aber in der Wärme, zersetzt, so dass Oxydulsalzlösungen entstehen. Man erkennt die Gegenwart von Kobaltoxyd in einer Auflösung an der

braunen Farbe derselben und an den braunen Niederschlägen, welche darin durch Alkalien entstehen. Am beständigsten ist das essigsaure Kobaltoxyd, welches man durch Auflösen des feuchten Hydrats in Essigsäure erhält. Die braune, im verdünnten Zustande gelbe, Lösung desselben kann ohne Desoxydation zum Sieden erhitzt werden, scheidet aber dabei Oxydhydrat aus. Blutlaugensalz erzeugt, wenn es nicht im Uebermaafs zugesetzt wird, darin einen dunkelrothen Niederschlag, was für die Oxydlösungen sehr charakteristisch ist, indem, wie vorhin erwähnt, die Oxydullösung grün, die Oxyduloxydlösung aber blau dadurch gefällt werden.

Kobaltoxyduloxyd. Es existiren zwei Verbindungen der beiden Oxyde des Kobalts. Die Verbindung: $4\,CoO + Co_2O_3$, das ist Co_6O_7 (76 Kobalt, 24 Sauerstoff), ist ein sammetschwarzes Pulver und entsteht, wenn metallisches Kobalt, Kobaltoxydul oder kohlensaures Kobaltoxydul, auch Kobaltchlorür, an der Luft stark geglüht werden, bis das Gewicht constant ist. Sie ist sehr beständig, verändert sich nicht durch Kochen mit Salpetersäure und Schwefelsäure, durch Schmelzen mit kohlensauren Alkalien; beim Schmelzen mit Aetzkali wird die aus dem Chlorür dargestellte Verbindung in Salzsäure leicht löslich, aber ohne Veränderung der Zusammensetzung. Man benutzt dies constante Oxyduloxyd, welches allemal erhalten wird, wenn man den aus Kobaltlösungen durch Aetzkali gefällten Niederschlag an der Luft glüht, bis er sein Gewicht nicht verändert, zur Bestimmung des Kobalts. 100 entsprechen 96,5 Kobaltoxydul. Früher brachte man den geglühten Niederschlag als Kobaltoxydul in Rechnung, was unrichtig (Beetz). — Ein Oxyduloxyd von der Formel: CoO, Co_2O_3, das ist C_3O_4 (73,4 Kobalt, 26,6 Sauerstoff), also dem Magneteisen entsprechend, resultirt bei schwachem Erhitzen des Oxyds oder Oxydhydrats (Hess, Beetz, Winkelblech). Es ist ebenfalls ein schwarzes Pulver, das nach Winkelblech mit Oxalsäure eine intensiv grüne Verbindung giebt, aus welcher die Oxalsäure durch Kalksalze nicht entfernt werden kann und in deren Lösung Aetzkali einen braunen, kohlensaures Kali einen grünen, an der Luft braun werdenden, Niederschlag hervorbringt. Die Gegenwart von Kobaltoxyduloxyd in einer Lösung wird am besten an dem blauen Niederschlage erkannt, den Blutlaugensalz darin hervorbringt.

Kobaltsulphuret. Schwefelkobalt. Formel: CoS. — In 100: Kobalt 64,8, Schwefel 35,2. — Kobalt und Schwefel vereini-

gen sich in hoher Temperatur, unter Feuererscheinung, zu diesem Sulphurete, welches schmilzt und nach dem Erkalten eine graugelbe metallglänzende krystallinische Masse darstellt. — Glüht man Kobaltoxydul mit Schwefel und Alkali, so entsteht dasselbe Sulphuret und hat dann ein graphitähnliches Ansehen (Berzelius). Durch Fällen der Auflösungen der Kobaltoxydulsalze mit Ammoniumsulphhydrat oder der verdünnten Auflösung von essigsaurem Kobaltoxydul mit Schwefelwasserstoff wird es ebenfalls als schwarzer Niederschlag erhalten. Der Niederschlag löst sich auf Zusatz von Essigsäure nicht wieder auf (Scheidung des Kobalts vom Mangan), und selbst stärkere Säuren wirken nur wenig darauf (Unterschied von Eisensulphuret, Wackenroder).

Glüht man schwefelsaures Kobaltoxydul in Wasserstoffgas, so resultirt, unter Entweichen von Wasser und schwefliger Säure, ein Oxysulphuret: CoS, CoO, welches an verdünnte Säure das Oxydul abgiebt (Arfvedson).

Kobaltsesquisulphuret: Co_2S_3 — In 100: Kobalt 55,3, Schwefel 44,7 — findet sich in der Natur in licht stahlgrauen Octaëdern oder Cubooctaëdern krystallisirt, als Kobaltkies. Man erhält es durch Behandeln von Kobaltoxydhydrat mit Schwefelwasserstoffgas in gelinder Wärme und durch Fällen einer Lösung des essigsauren Kobaltoxyds mit Schwefelwasserstoff.

Kobaltbissulphuret: CoS_2, wird nach Setterberg erhalten, wenn man kohlensaures Kobaltoxydul mit dem 1½fachen Gewichte Schwefel oder Kobaltoxydul mit dem 3fachen Gewichte Schwefel in einer Retorte erhitzt, bis der Ueberschuss von Schwefel abdestillirt ist, jedoch unter Vermeidung der Glühhitze. Es ist ein schwarzes glanzloses Pulver, das nur von concentrirter Salpetersäure und von Salpeter-Salzsäure angegriffen wird, und welches in der Glühhitze Schwefel giebt mit Zurücklassung von Sulphuret.

Selenkobalt. Wie mit Schwefel schmilzt auch mit Selen das Kobalt zu dunkelgrauem metallglänzenden Selenkobalt (Berzelius).

Phosphorkobalt. Wenn man auf glühendes Kobalt Phosphor wirft oder 1 Thl. Kobalt mit 1 Thl. Phosphorsäure und $^1/_{16}$ Thl. Kohlenpulver glüht, oder wenn man ein Gemenge aus 7 Thln. Kobalt, 10 Thln. Knochenasche, 5 Thln. Quarzpulver und 1 Thl. Kohle dem Gebläsefeuer aussetzt, so resultirt phosphorhaltiges Kobalt, als geschmolzener weifser, spröder Regulus. — Durch Erhitzen von Kobaltchlorür oder phosphorsaurem Kobaltoxydul

in einem Strome Phosphorwasserstoffgas erhielt H. Rose schwarzes Phosphorkobalt, der Formel: Co_3P entsprechend.

Kobaltchlorür. Chlorkobalt. Formel: CoCl. In 100: Kobalt 45,4, Chlor 54,6. — Durch Auflösen des Kobaltoxyduls oder von kohlensaurem Kobaltoxydul in verdünnter Salzsäure erhält man eine rosenrothe Auflösung, welche bei vorsichtigem Verdampfen kleine rosenrothe Krystalle von wasserhaltigem Kobaltchlorür liefert. Beim weiterem Eindampfen färbt sich die Lösung blau und kann dann, nach Proust, blaue Krystalle von wasserfreiem Chlorür liefern; zur Trockne verdampft, bleibt eine blaue lockere Masse. Wird diese für sich oder besser in einem Strome von trocknem Chlorgas oder Chlorwasserstoffsäuregas erhitzt, so sublimiren bläuliche Krystallflitter des Chlorürs und diese bilden sich auch beim Erhitzen des Metalls in Chlorgas.

So leichtlöslich in Wasser das wasserhaltige Kobaltchlorür ist, so träg löslich sind die Krystallflittern des wasserfreien Chlorürs, sie erscheinen anfangs fast unlöslich in Wasser, wie das Nickelchlorür und sublimirte Chromchlorid. An der Luft nehmen sie Feuchtigkeit auf, werden roth und lösen sich dann leicht auf. Die Farbenveränderung, welche die rothe Lösung des wasserhaltigen Kobaltchlorürs beim Verdampfen erleidet, beruht auf der Entziehung des Wassers. Daher wird die rothe Lösung auch blau durch Zusatz von concentrirten Säuren. Wenn in diesen Fällen anstatt der blauen Farbe eine grüne zum Vorschein kommt, so ist dies ein Zeichen der Gegenwart von Nickel oder Eisen, deren Chloride gelb sind.

Schreibt man mit einer verdünnten Auflösung von Chlorkobalt auf Papier, so ist die Schrift wegen der äufserst blassrothen Farbe nicht sichtbar, erwärmt man aber das Papier, so entsteht aus dem wasserhaltigen rothen Chlorüre das wasserfreie blaue Chlorür und es erscheint dadurch die Schrift schön blau. Beim Erkalten verschwindet diese Farbe wieder in Folge der Anziehung von Wasser (sympathetische Tinte Hellots). Enthält die Auflösung des Kobaltchlorürs Nickel oder Eisen, so erscheint die Schrift, aus vorhin angegebenem Grunde, schön grün. Wenn man in einer Baumlandschaft das Laub und Gras mit nickelhaltiger Kobaltchlorürlösung malt, so stellt dieselbe bei gewöhnlicher Temperatur eine Winterlandschaft dar, nach dem Erwärmen aber eine Sommerlandschaft.

Das Kobaltchlorür absorbirt, nach H. Rose, 2 Aeq. Ammoniakgas, das entstehende Kobaltchlorür-Ammoniak ist röthlichweifs.

Kobaltchlorid: Co_2Cl_3, dem Kobaltoxyd entsprechend, ist höchst unbeständig. Man erhält es in Lösung, wenn man Kobaltoxydhydrat bei sehr niederer Temperatur mit Salzsäure übergiefst. Die braune Lösung dunstet aber sogleich Chlor ab und verwandelt sich in Chlorürlösung.

Kobaltbromür: CoBr; ist wie das Chlorür und Jodür zu erhalten. Die wasserhaltigen Krystalle der Verbindung sind roth, das wasserfreie Salz ist blaugrün; das letztere absorbirt, nach Rammelsberg, 1 Aeq. Ammoniak, das entstehende Kobaltbromür-Ammoniak giebt, unter Ausscheidung grüner Flocken, eine braune Lösung von Kobaltbromid-Ammoniak. Eine solche entsteht auch durch Einwirkung der Luft auf eine mit Ammoniak übersättigte Lösung von Kobaltbromür.

Kobaltjodür: CoJ. Beim Zusammenbringen von metallischem Kobalt, Jod und Wasser entsteht eine rothe Lösung von Kobaltjodür, welche durch Verdampfen eine dunkelgrüne, zerfliefsliche Masse liefert (Erdmann, Rammelsberg). Das wasserfreie Salz absorbirt, nach Rammelsberg, unter Erhitzung 1 Aeq. Ammoniak und wird rothgelb.

Kobaltfluorür: CoFl. Die Lösung von kohlensaurem Kobaltoxydul in überschüssiger Flusssäure liefert beim Verdunsten, indem der Ueberschuss von Säure entweicht, eine röthliche Krystallrinde des Salzes: CoFl + 2 HO. Dasselbe löst sich etwas schwierig in Wasser, leicht in flusssäurehaltigem Wasser; durch eine grofse Menge von Wasser, besonders beim Kochen damit, zerfällt es in Säure und ein basisches unlösliches Salz: 2 (CoFl + CoO) + HO (Berzelius). — Mit Fluorkalium und Fluorammonium giebt das Kobaltfluorür röthliche krystallisirbare Doppelfluorüre.

Kieselfluorkobalt: 3 CoFl + 2 $SiFl_3$, wird durch Auflösen von kohlensaurem Kobaltoxydul in Kieselflusssäure und Verdampfen der Lösung in rothen Prismen oder Rhomboëdern erhalten, deren Wassergehalt 7 Aeq. beträgt (Berzelius).

Kobaltcyanür: CoCy. — Nach Scheele verwandelt sich kohlensaures Kobaltoxydul beim Uebergiefsen mit wässeriger Cyanwasserstoffsäure unter Aufbrausen in Kobaltcyanür. — Aus der Auflösung von essigsaurem Kobaltoxydul fällt wässerige Cyanwasserstoffsäure das Kobalt vollständig als Kobaltcyanür. Der braungelbe Niederschlag enthält 3 Aeq. Wasser (Wöhler). — Tröpfelt man zu der Auflösung eines Kobaltoxydulsalzes Cyan-

kaliumlösung, so entsteht derselbe Niederschlag, er löst sich aber bei Ueberschuss von Cyankalium zu Kalium-Kobaltcyanür, wahrscheinlich: KaCy + CoCy; erwärmt man diese Lösung nach Zusatz von Cyanwasserstoffsäure, so bildet sich in derselben die folgende Verbindung:

Kalium-Kobaltcyanid: 3 KaCy + Co_2Cy_3. — Diese interessante, dem rothen Blutlaugensalze analoge Verbindung ist von L. Gmelin entdeckt worden. Zur Darstellung derselben löst man Kobaltcyanür oder kohlensaures Kobaltoxydul unter Zusatz von Blausäure in Kalilauge, so dass die Flüssigkeit weder stark alkalisch reagirt, noch bedeutend nach Blausäure riecht, und dampft das Filtrat zum Krystallisiren ab. Bei dem Auflösen des Kobaltcyanürs in Cyankalium entwickelt sich Wasserstoffgas, wird also Kalium oxydirt, dessen Cyan an das Kobaltcyanür tritt. Die erhaltenen Krystalle sind blassgelb und isomorph mit dem Kalium-Eisencyanid. Sie verknistern beim Erhitzen und schmelzen dann zu einer olivengrünen Flüssigkeit. Von Wasser werden sie leicht gelöst, verdünnte Säuren und Alkalien wirken nicht auf die Lösung (Seite 629); in verschiedenen Metallsalzlösungen entstehen dadurch Niederschläge, denen entsprechend, welche das rothe Blutlaugensalz hervorbringt. Der Niederschlag in Manganoxydullösungen und Eisenoxydullösungen ist weifs, in Kobaltoxydullösungen rosenroth. Letzterer ist wahrscheinlich analog dem Berlinerblau aus rothem Blutlaugensalz und Eisenoxydullösungen.

Kobalt-Eisencyanür und Kobalt-Eisencyanid. Kalium-Eisencyanür bringt in der Auflösung von Kobaltoxydulsalzen einen grünlichen Niederschlag hervor, der allmälig röthlichgrau wird; Kalium-Eisencyanid erzeugt einen braunrothen Niederschlag.

Kobaltrhodanür: CoRh; Sulphocyankobalt: $Co(C_2NS_2)$. — Beim Vermischen der wässerigen Lösung von schwefelsaurem Kobaltoxydul mit einer alkoholischen Lösung von Rhodankalium fällt schwefelsaures Kali nieder und es entsteht eine blaue Lösung von Rhodankobalt, welche blaue Säulen des Salzes liefert, die an der Luft zu einer rothen Flüssigkeit zerfliefsen und sich fast farblos in Wasser lösen (Grotthuss). Die Lösung kann als sympathetische Tinte gebraucht werden. — Meitzendorff, welcher eine Lösung des Salzes durch Behandeln von kohlensaurem Kobaltoxydul mit Rhodanwasserstoffsäure darstellte, fand zwar, dass dieselbe beim Verdampfen sich blau färbte, konnte aber keine Krystalle erhalten. Mit ammoniakhaltigem Wasser giebt

das Salz eine braune Lösung von Kobaltrhodanür-Ammoniak, die theils zu blauen Krystallen, theils zu einer braunen pulverigen Masse eintrocknet.

Kobaltmellanür: $Co(C_6N_4)$, ist ein pfirsichblüthrother Niederschlag (Liebig).

Schwefelsaures Kobaltoxydul. Formel: CoO,SO_3. — In 100: Kobaltoxydul 48,37, Schwefelsäure 51,63. — Durch Behandeln von Kobalt, Kobaltoxydul oder kohlensaurem Kobaltoxydul mit verdünnter Schwefelsäure entsteht eine rothe Lösung des Salzes, welche, bei gewöhnlicher Temperatur verdampft, rothe Krystalle giebt, die, wie der Eisenvitriol, 7 Aeq. Wasser enthalten (44,8 Proc.) und auch die Form des Eisenvitriols besitzen. Sie schmecken wenig metallisch, lösen sich in 24 Thln. kaltem Wasser, nicht in Weingeist. Beim Erhitzen entweicht das Wasser und es bleibt rosenrothes wasserfreies Salz, dies entlässt auch in mäfsig starker Glühhitze die Schwefelsäure nicht, verhält sich also hierin wie das schwefelsaure Manganoxydul und unterscheidet sich dadurch vom schwefelsauren Eisenoxydul und Nickeloxydul (siehe oben Liebig's Methode der Verarbeitung der Kobalterze; Seite 631). — Lässt man eine Auflösung von schwefelsaurem Kobaltoxydul bei 20 bis 30° C. krystallisiren, so enthalten die Krystalle nur 6 Aeq. Wasser und haben dann die Form der schwefelsauren Magnesia, welche denselben Wassergehalt besitzt (Mitscherlich).

Mit schwefelsaurem Kali und schwefelsaurem Ammoniumoxyd bildet das schwefelsaure Kobaltoxydul rothe Doppelsalze, welche 6 Aeq. Wasser enthalten (Seite 568). Wasserfreies schwefelsaures Kobaltoxydul absorbirt, nach H. Rose, 3 Aeq. Ammoniak.

Unterschwefelsaures Kobaltoxydul. Durch wechselseitige Zersetzung der Lösung von schwefelsaurem Kobaltoxydul und unterschwefelsaurem Baryt entsteht eine Lösung des Salzes, welche beim Verdampfen eine leichtlösliche rosenrothe Krystallmasse von $CoO, S_2O_5 + 6\,HO$ giebt (Heeren). Rammelsberg hat ein unterschwefelsaures Kobaltoxydul-Ammoniak dargestellt (Pogg. Ann. 68. 295).

Schwefligsaures Kobaltoxydul: CoO, SO_2. — Kohlensaures Kobaltoxydul löst sich, in Wasser suspendirt, leicht beim Einleiten von Schwefligsäuregas. Aus der aufgekochten Lösung erhielt Muspratt, beim Erkalten in verschlossenen Gefäfsen, körnige Krystalle, deren Wassergehalt 5 Aeq. betrug, während Ram-

melsberg, beim Verdampfen der Lösung in einer Retorte, in einem Strome Wasserstoffgas, sehr kleine pfirsichblüthrothe Krystalle erhielt, deren Wassergehalt 3 Aeq. betrug. Durch Uebergiefsen mit Ammoniakflüssigkeit wurde das letzte Salz blau und löste sich theilweis mit rothbrauner Farbe; aus dieser Lösung schlug Alkohol ein gelbes krystallinisches Pulver nieder, worin Ammoniak und schweflige Säure enthalten waren und das wahrscheinlich Co_2O_3 enthielt, da es durch Kali braun gefärbt wurde (Rammelsberg, Pogg. Ann. 67. 245 u. f.).

Unterschwefligsaures Kobaltoxydul: CoO,S_2O_2. — Durch wechselseitige Zersetzung der Auflösungen von schwefelsaurem Kobaltoxydul und unterschwefligsaurem Strontian entsteht eine rothe Lösung, die sich beim Verdampfen blau färbt und eine dunkelrothe Krystallmasse des Salzes mit 6 Aeq. Wasser (38,5 Proc.) liefert (Rammelsberg).

Selensaures Kobaltoxydul: CoO, SeO_2 gleicht dem Schwefelsäure-Salze und ist wie dies zu erhalten.

Selenigsaures Kobaltoxydul. — Das neutrale Salz CoO, SeO_2 ist ein blassrothes, in Wasser unlösliches Pulver; das zweifach saure Salz: $CoO, 2 SeO_2$ ist löslich in Wasser; die Lösung giebt beim Verdampfen einen purpurrothen Firniss (Berzelius).

Salpetersaures Kobaltoxydul: CoO, NO_5. — Das Salz wird mittelst Salpetersäure wie das Schwefelsäure-Salz dargestellt. Es krystallisirt schwierig in rothen Säulen, welche, nach Millon, 6 Aeq. (54 Proc.) Wasser enthalten, in feuchter Luft zerfliefsen, schon unter 100° schmelzen und in hoher Temperatur erst Wasser, dann rothe salpetrige Dämpfe geben, mit Zurücklassung von schwarzem Kobaltoxyd. — In der völlig luftfreien Lösung des Salzes erzeugt überschüssiges Ammoniak einen blauen Niederschlag von basischem Salze: $6 CoO, NO_5 + 5 HO$, der an der Luft durch Oxydation grün, zuletzt gelb wird (Winkelblech).

Chlorsaures Kobaltoxydul: CoO, ClO_5. — Durch wechselseitige Zersetzung der Lösungen von chlorsaurem Baryt und schwefelsaurem Kobaltoxydul entsteht eine Lösung des Salzes, welche beim Verdampfen octaëdrische Krystalle giebt, welche 6 Aeq. (32 Proc.) Wasser enthalten, zerfliefslich sind, sich auch in Alkohol leicht lösen, bei 50° C. schmelzen und schon bei 100° vollkommen zersetzt werden unter Ausgeben von Chlor, Sauerstoff, Wasser und Hinterlassung von reinem Kobaltoxyd (Wächter).

Bromsaures Kobaltoxydul: $CoO, BrO_5 + 6 HO$ wird wie das vorhergehende Salz in hyacinthrothen Octaëdern erhalten, ist also mit demselben isomorph und zeigt auch im Allgemeinen dasselbe Verhalten. In erwärmter Ammoniakflüssigkeit löst es sich unter Abscheidung eines blauen, an der Luft sich grünenden Niederschlages zu einer dunkelrothen Flüssigkeit, welche sich an der Luft braun färbt, und aus welcher bei hinreichender Concentration einige rothe Nadeln anschiefsen, eine Verbindung von Bromsäure, Ammoniak, Kobaltoxyd und Wasser (Rammelsberg).

Jodsaures Kobaltoxydul. Durch Auflösen von feuchtem kohlensauren Kobaltoxydul in warmer wässeriger Jodsäure, Erkalten der Lösung und Abdampfen der Muttarlauge, werden violette Krystallrinden des Salzes: $CoO, JO_2 + 9 HO$ erhalten. Es löst in 148 Thln. kalten, 60 Thln. kochenden Wassers, giebt beim Erhitzen erst Wasser, dann Jod und Sauerstoff mit Zurücklassung von Oxyduloxyd in der Form des Salzes. Von Ammoniak wird es mit rothbrauner Farbe gelöst (Rammelsberg).

Kohlensaures Kobaltoxydul. Das Kobaltoxydul gleicht in seinem Verhalten gegen Kohlensäure der Magnesia. Wird die Auflösung eines Kobaltoxydulsalzes durch neutrale oder zweifach kohlensaure Alkalien in der Wärme gefällt, so ist der rosenrothe Niederschlag nicht neutrales Salz, sondern: $5 CoO + 2 CO_2 + 4 HO$, also ein sogenanntes basisches Salz oder eine Verbindung von neutralem Salze und Hydrat: $2 (CaO, CO_2) + 3 (CaO, HO) + HO$. (Kobaltoxydul 70, Kohlensäure 16,5, Wasser 13,5.) Dieselbe Verbindung bildet sich, wenn man ein Kobaltoxydulsalz mit kohlensaurem Ammoniak im Uebermaafs zersetzt, bis zur Wiederauflösung des entstandenen Niederschlages, und die Lösung kocht. Sie löst sich in kohlensäurehaltigem Wasser und fällt beim Erhitzen unverändert nieder (Setterberg, Winkelblech, Beetz). — Fällt man eine Kobaltoxydullösung mit zweifach kohlensaurem Natron bei Ausschluss der Luft, so ist der Niederschlag, nach Beetz, $4 CoO + 2 CO_2 + 5 HO$, das ist $(2 CoO, CO_2) + 2 CoO, HO) + 3 HO$. (In 100: Kobaltoxydul 62,8, Kohlensäure 18,4, Wasser 18,8.) Durch längere Berührung mit der Flüssigkeit ändert er sich in die vorige Verbindung um. Wendet man bei der Fällung der Kobaltoxydullösung mit kohlensaurem Natron in der Siedhitze, einen Ueberschuss des letztern an, so entsteht ein indigblauer Niederschlag, der, wenn er in einer Wasserstoffgas-Atmosphäre ausgewaschen wird, der Formel: $4 CoO + CO_2 + 4 HO$ das ist $CoO, CO_2 + 3 (CoO, HO) + HO$ (in 100: Kobalt-

oxydul 72,2, Kohlensäure 10,5, Wasser 17,3; Beetz) entspricht. Das neutrale kohlensaure Kobaltoxydul ist noch nicht gekannt; Berzelius meint, dass es auf ähnliche Weise wie das Magnesiasalz zu erhalten sein würde, nämlich durch Auflösen des basischen in kohlensäurehaltigem Wasser und Verdunstenlassen dieser Lösung. — Eine Auflösung von gewöhnlichem kohlensauren Ammoniak löst das kohlensaure Kobaltoxydul zu einer schön rothen Flüssigkeit auf, welche ein Doppelsalz von kohlensaurem Ammoniumoxyd und kohlensaurem Kobaltoxydul enthält. Auch von Aetzammoniakflüssigkeit wird das kohlensaure Kobaltoxydul aufgenommen.

Phosphorsaures Kobaltoxydul. Der hellrothe Niederschlag, welcher durch eine Auflösung von phosphorsaurem Natron in der Auflösung der Kobaltoxydulsalze hervorgebracht wird, ist wahrscheinlich 3 CoO, $_cPO_5$. Er löst sich mit rother Farbe in wässeriger Phosphorsäure. (Siehe unten Thénard's Blau.)

Phosphorigsaures Kobaltoxydul wird durch wechselseitige Zersetzung der Lösungen von phosphorigsaurem Ammoniak und Kobaltchlorür als schön rother Niederschlag erhalten, der beim Erhitzen erst Wasser, dann Wasserstoffgas ausgiebt, indem er sich unter Erglimmen in Phosphorsäure-Salz verwandelt.

Unterphosphorigsaures Kobaltoxydul. Durch Auflösen von frischgefälltem Kobaltoxydulhydrat in der wässerigen Säure und Abdampfen der Lösung im Vacuo werden rothe verwitternde Octaëder des Salzes CoO, PO + 8 HO erhalten. Es ist mit dem Magnesiasalze isomorph, giebt beim Erhitzen Wasser und phosphorhaltiges Wasserstoffgas. Mit Salpetersäure eingedampft, hinterlässt es 71,7 Proc. metaphosphorsaures Kobaltoxydul: CoO, $_aPO_5$.

Borsaures Kobaltoxydul scheidet sich beim Vermischen der Lösung eines Kobaltoxydulsalzes mit Boraxlösung als hellrother Niederschlag aus, der zu einem blauen Glase geschmolzen werden kann.

Smalte. Es ist oben angeführt worden, dass das Kobaltoxydul dem Glase eine intensiv und schön blaue Farbe ertheilt. Ein mit Kobaltoxydul gefärbtes und dann gemahlenes Glas kommt unter dem Namen Smalte in den Handel und wird als blaue Farbe vorzüglich zum Bläuen des Papiers und der weifsen Zeuge benutzt. Durch das künstliche Ultramarin ist die Smalte in neuerer Zeit vielfach verdrängt worden.

Die Smalte wird in den sogenannten Blaufarbenwerken be-

reitet. Man benutzt dazu nicht das reine Kobaltoxydul, sondern die gerösteten Kobalterze, indem man diese in Tiegeln in einem Glasofen mit Quarz und Pottasche zusammenschmilzt. Das geschmolzene blaue Glas wird in Wasser geworfen, hierauf gemahlen und geschlämmt, wobei eine theilweise Zersetzung desselben stattfindet, und so in verschiedenen Graden der Feinheit erhalten. Das feinste Pulver heifst Eschel, das gröbere Pulver kommt als Streublau in den Handel. Je mehr Kobalt im Verhältniss zum Quarz und zur Pottasche angewandt wurde, desto dunkler ist die Smalte, je reiner die angewandten Kobalterze waren, desto reiner blau ist dieselbe. Enthalten die Kobalterze Nickel, Kupfer, Silber u. s. w., so sammelt sich beim Schmelzen der Smalte am Boden des Tiegels ein Regulus an, welcher Kobaltspeifse genannt und mit Vortheil auf Nickel verarbeitet wird. (Siehe Nickel). Kommt auch Wismuth in den Erzen vor, so befindet sich unter der Speifse metallisches Wismuth. Da das Nickeloxyd der Schönheit der Farbe der Smalte grofsen Eintrag thut, so muss man, bei der Verarbeitung nickelhaltiger Kobalterze auf Smalte, dahin trachten, dass alles Nickel als Speifse abgeschieden wird. Dies geschieht, wenn eine hinreichende Menge von Arsen vorhanden ist, um mit dem Nickel Arsennickel zu bilden, und wenn in den gerösteten Kobalterzen die Metalle nicht vollständig in Oxyde verwandelt sind. Es werden dann die leicht oxydirbaren Metalle, zu denen das Kobalt und Eisen gehören, durch den Sauerstoff der leicht reducirbaren Metalloxyde, z. B. durch den Sauerstoff des Nickeloxyds, Kupferoxyds u. s. w., oxydirt, und also die Metalle der letztern in Verbindung mit Arsen als Speifse abgeschieden. Man röstet daher die Erze, welche Nickel, Kupfer u. s. w. enthalten, nicht bis zur vollständigen Oxydation der Metalle und erhält so beim Schmelzen das Nickel, Wismuth, Kupfer und Silber reducirt als Speifse. Wenn das Erz zu wenig geröstet angewendet würde, so würde in der Speifse auch Kobalt enthalten sein, also ein Verlust an Farbstoff stattfinden. Das Vorkommen einer geringen Menge von Kobalt in der Speifse ist immer ein sicheres Zeichen, dass die bei derselben gefallene Smalte frei von Nickeloxyd ist, indem Arsenkobalt und Nickeloxyd, wenn sie in der geschmolzenen Masse zusammentreffen, sich zu Arsennickel und Kobaltoxyd zersetzen.

Die Smalte enthält stets eine geringe Menge von Arsensäure oder arseniger Säure, daher verbreitet Papier, welches mit Smalte gebläut ist, beim Verbrennen den bekannten Arsengeruch. Weil

die Smalte ein sehr harter Körper ist, so macht dieselbe die Feder, mit der man auf mit Smalte gebläutes Papier schreibt, sehr schnell stumpf. Dass die Smalte eine sehr beständige Farbe ist, brauchte wohl kaum erwähnt zu werden.

Thénard's Blau; *Bleu Thénard;* Kobaltultramarin. Erhitzt man ein Gemenge von Thonerde oder Thonerdehydrat mit Kobaltoxydulhydrat, phosphorsaurem oder arsensaurem Kobaltoxydul, so erhält man, je nach dem Verhältniss der angewandten Substanzen und je nach der Temperatur, eine mehr oder weniger schön und dunkel blaue Masse, welche unter den Namen Thénard's Blau oder Kobaltultramarin in den Handel gebracht worden ist, und als Surrogat für das ächte Ultramarin dient. Auch diese ausgezeichnet schöne, höchst beständige, aber theure blaue Farbe, welche indess, wie alle Kobaltfarben, bei Licht violett erscheint, ist durch das Seite 354 erwähnte künstliche Ultramarin für viele Fälle entbehrlich gemacht worden. Es giebt sehr zahlreiche Vorschriften zur Darstellung des Thénard'schen Blaus. Nach Trommsdorf soll man Thonerdehydrat mit arsensaurem oder phosphorsaurem Kobaltoxydul innig mischen und das Gemisch in einer Porzellanschale auf 112° bis 125° C. unter Umrühren erhitzen. — Oder: man soll 16 Thle. frisch gefällte hydratische Thonerde mit 2 Thln. phosphorsaurem oder 1 Thl. arsensaurem Kobaltoxydul innig mengen, das Gemenge austrocknen und bei allmälig gesteigerter Hitze einige Zeit rothglühend erhalten. — Oder: man soll eine Auflösung von reinem eisenfreien Alaune (römischem Alaun) mit reiner Kobaltoxydulauflösung vermischen, mit kohlensaurem Kali oder Natron fällen, den Niederschlag sorgfältig aussüfsen, trocknen und glühen. — Dass man durch eine Auflösung von salpetersaurem Kobaltoxydul die Thonerde in Mineralien erkennen kann, ist Seite 635 angeführt worden.

Rinmann's Grün. Wie das Kobaltoxydul mit der Thonerde eine Verbindung von ausgezeichnet schön blauer Farbe giebt, so giebt dasselbe mit Zinkoxyd eine schön grüne Verbindung, welche unter dem Namen Rinmann's Grün bekannt ist, auch wohl als grüner Zinnober in den Handel kommt. Zur Bereitung derselben wird eine eisenfreie Zinkoxydlösung, welcher man eine reine Kobaldoxydullösung zugegeben hat, durch kohlensaures Kali gefällt, der Niederschlag getrocknet und geglüht.

Nickel.

Zeichen: Ni. — Atomgewicht oder Aequivalent: 369,3 oder 29,5,

Das Nickel gehört zu den seltneren Metallen. Es gleicht in seinem chemischen Verhalten sehr dem Eisen und Kobalt, ist von diesen Metallen in den meisten seiner Erze begleitet und begleitet eben so gewöhnlich das Kobalt in den Kobalterzen. Gediegen kommt es, wie das Kobalt, im Meteoreisen vor. Das wichtigste Nickelerz ist der Kupfernickel, die Verbindung des Nickels mit Arsen nach der Formel Ni_2As (bisweilen ist As theilweis durch Sb vertreten) und darnach 44 Proc. Nickel enthaltend. Dies Erz findet sich auf Gängen, in Sachsen, Böhmen, Hessen, nierenförmig, derb und eingesprengt und besitzt eine kupferrothe Farbe, welche durch Anlaufen braun wird. Verleitet durch die Kupferfarbe dieses Erzes versuchten die sächsischen Bergleute früher, Kupfer aus demselben abzuscheiden, und da dies nicht gelang, gaben sie demselben den Schimpfnamen, Kupfernickel. Cornstedt wies im Jahre 1751 nach, dass der Kupfernickel ein eigenthümliches Metall enthalte, und nannte dieses nach dem Erze, Nickel. Von den übrigen weniger wichtigeren Erzen des Nickels sind zu erwähnen, der Nickelglanz (Nickelarsenikkies: NiS_2, NiAs); der Nickelantimonglanz (Nickelspiefsglanzerz: NiS_2 NiSb); der Haarkies (NiS); die Nickelblüthe (wasserhaltiges basisch arsensaures Nickeloxydul: 3 NiO, AsO_5 + 9 HO). In Schweden kommt das Nickel bei Klefva in Småland in einem mächtigen Lager von Magnetkies als Schwefelnickel vor, in solcher Menge, dass der Nickelgehalt darin etwa 3 Proc. beträgt (Berzelius).

Es ist Seite 645 angeführt worden, dass bei der Bereitung der Smalte aus nickelhaltigen Kobalterzen, unter dem schmelzenden Glase ein Regulus sich ansammelt, welcher im Wesentlichen aus Arsennickel besteht und welcher Speifse oder Kobaltspeifse genannt wird. Wöhler fand in einer Speifse: Nickel 52,7, Arsen 44,1, Schwefel 1,65, Kupfer, Kobalt, Antimon, und Eisen 1,6; Anthon in einer Speifse aus dem Sächsischen Erzgebirge: Nickel 36,2 Arsen 29,9, Schwefel 6,9, Wismuth 21,5, Kupfer, Kobalt, Eisen 4; Francis in einer Speifse aus der Neusilberfabrik von Henniger: Nickel 52,6, Arsen 34, Schwefel 1, Kobalt 3,3, Eisen 10. — Diese Speifse ist es, welche, neben dem Kupfernickel, das wichtigste Material zur Gewinnung des Nickels abgiebt.

Bis dahin, dass man die Anwendbarkeit des Nickels zur Darstellung silberähnlicher Metalllegirungen (des Argentans oder Neusilbers) kennen lernte, und dies ist bis vor nicht sehr langer Zeit, wusste man weder die Speifse noch die Nickelerze anders zu verwerthen, als dass man durch Abrösten das Arsen aus denselben gewann, und hatte das Nickel so gut wie keinen Werth. Seit der Benutzung des Nickels zu Neusilber sind aber die Nickelerze und die Speifse sehr gesucht.

Verarbeitung der Nickelerze und der Speifse zur Darstellung reiner Nickelverbindungen. Die Metalle, welche in den Nickelerzen vorkommen, sind dieselben, welche in den Kobalterzen enthalten sind, nur dass natürlich bei jenen das Nickel, bei diesen das Kobalt überwiegend ist. Nun zeigen Nickel und Kobalt, wie schon erwähnt, eine grofse Aehnlichkeit in ihrem chemischen Verhalten, so dass alles, was über die Abscheidung des Arsens, Kupfers, Eisens von Kobalt, bei der Verarbeitung der Kobalterze, gesagt worden ist, auch für die Abscheidung dieser Metalle von dem Nickel Anwendung findet, und im Allgemeinen ganz auf das Seite 625 u. f. Gesagte verwiesen werden kann. Da der Kupfernickel und die Speifse für die Darstellung des Nickelmetalls im Grofsen, behufs der Verwendung zur Fabrikation von Neusilber, durch Rösten vom gröfsten Theil des Arsens befreit und theilweis oxydirt werden (siehe unten), so kann man Gelegenheit haben, dies Röstungsproduct zu erhalten, wodurch natürlich die Arbeit sehr erleichtert wird.

Durch Schmelzen von feingepulverten Kupfernickel oder Kobaltspeifse mit Pottasche und Schwefel, nach Wöhler (Seite 626), erhält man schwarzes krystallinisches, vollkommen arsenfreies Schwefelnickel, welches in Schwefelsäure, unter Zusatz von Salpetersäure, aufgelöst, und weiter verarbeitet werden kann. — Durch Mischen des fein pulverisirten Kupfernickels oder der Speifse mit 2 Thln. Salpeter und 1 Thl. kohlensaurem Kali, Eintragen des Gemisches in einen rothglühenden Tiegel, erhält man, nach einige Zeit fortgesetztem Glühen, eine geschmolzene Masse, aus welcher Wasser arsensaures Kali unter Zurücklassung von arsenfreiem Nickeloxyd auszieht (Wöhler). — Dass die Abscheidung des Arsens aus der Auflösung der Erze in Salzsäure und Salpetersäure, durch Schwefelwasserstoff bewerkstelligt werden kann, braucht wohl kaum hier noch angeführt zu werden. — Die Scheidung des Eisenoxyds vom Nickeloxydul ist ganz wie die Scheidung des Eisenoxyds von Kobaltoxydul, sie kann entweder durch fractio-

nirte Fällung (auch gleichzeitig mit der Scheidung des Arsens, Seite 627), oder durch Oxalsäure bewerkstelligt werden.

Was die Trennung des Nickels und Kobalts betrifft, welche zuletzt in den Auflösungen enthalten sind, so sind dazu ebenfalls schon Seite 628 Wege gezeigt worden, indess eignet sich die Methode von Laugier besser für die Abscheidung kleiner Mengen Nickeloxydul aus gröfseren Mengen Kobaltoxydul, weil nach derselben wohl das Kobaltsalz (oxalsaures Kobaltoxydul-Ammoniak) frei von Nickelsalz, nicht aber das Nickelsalz frei von Kobaltsalz erhalten wird. Eben so ist die Methode von Liebig geeigneter zur Scheidung kleiner Mengen von Nickel aus Kobaltverbindungen. — Anthon empfiehlt zur Abscheidung des Kobaltoxyduls aus gröfseren Mengen des Nickeloxyduls eine Methode, welche der Scheidung des Eisenoxyds von Nickeloxydul und Kobaltoxydul ganz ähnlich ist. Wie nämlich aus Eisenoxydlösungen das Eisenoxyd durch Kochen derselben mit Nickeloxydul (oder Kobaltoxydul) gefällt wird, oder was dasselbe sagen will, wie aus einer Lösung von Eisenoxyd und Nickeloxydul durch Kali zuerst Eisenoxyd und nach diesem erst das Nickeloxydul gefällt wird, so wird auch wieder das Nickeloxydul aus seinen Auflösungen durch Kobaltoxydul gefällt. Wenn man daher eine Auflösung der Nickelerze oder der Speifse, welche von Arsen und den anderen durch Schwefelwasserstoff fällbaren Metallen befreit ist, und in welcher man das Eisenoxydul, wie oft erwähnt, wieder in Eisenoxyd umgewandelt hat, in der Siedhitze vorsichtig mit Kalilauge versetzt, so dass noch eine sehr schwach saure Reaction bleibt, wodurch das Eisenoxyd vollständig gefällt wird (Seite 627), und wenn man dann, nach dem Abfiltriren des Eisenoxyds, zu der viel Nickeloxydul und wenig Kobaltoxydul enthaltenden Lösung so viel Kalilauge giebt, dass ein kleiner Antheil des Nickeloxyduls noch in Auflösung bleibt, — dass die Lösung also noch eine schwach grünliche Farbe zeigt und nicht alkalisch reagirt, — und hierauf längere Zeit kocht, so wird der Niederschlag von Nickeloxydulhydrat frei von Kobaltoxydulhydrat, selbst wenn dies schon theilweis mit niedergefallen sein sollte, indem sich dasselbe wieder auflöst und eine aequivalente Menge Nickeloxydul fällt. Man erkennt, dass zur Erlangung eines kobaltfreien Nickeloxyduls ein Antheil Nickeloxydul neben dem Kobaltoxydul in der Auflösung bleiben muss. Wie dieser Antheil und das Kobaltoxydul erhalten werden können, braucht nicht gelehrt zu werden. — Zur Scheidung des Kobaltoxydul vom Nickeloxydul bei quan-

titativen Analysen benutzt man gewöhnlich einen von Philipps vorgeschlagenen Weg, der sich darauf gründet, dass aus salmiakhaltigen ammoniakalischen Lösungen von Nickeloxydul und Kobaltoxydul, durch Kalilauge nur das Nickeloxydul, nicht aber das Kobaltoxydul gefällt wird. Man verdünnt die Auflösung der beiden Oxyde mit ausgekochtem (luftfreien) Wasser, vermischt dieselbe, wenn sie nicht viel freie Salzsäure enthält, mit Salmiak und giebt hierauf Ammoniakflüssigkeit hinzu. Durch diese muss der anfangs etwa entstehende Niederschlag wieder aufgelöst werden, was aber nur geschehen kann, wenn eine hinreichende Menge von Salmiak vorhanden ist und wenn luftfreies Wasser angewandt und der Zutritt der Luft möglichst abgehalten wurde. Der ammoniakalischen Lösung, welche, wenn nicht das Kobalt sehr überwiegend ist, eine blaue Farbe besitzt, setzt man nun Kalilauge so lange hinzu, als durch dieselbe noch ein Niederschlag hervorgebracht wird. Dieser Niederschlag ist Nickeloxydulhydrat; das Kobaltoxydul bleibt in der darüber stehenden Flüssigkeit mit rother Farbe aufgelöst. Dampft man, nach dem Abfiltriren des Nickeloxyduls, die Flüssigkeit ein, so scheidet sich braunes Kobaltoxydul aus. — Das Mangan wird vom Nickel ganz wie vom Kobalt geschieden. —

Zur Reinigung des käuflichen Nickeloxyduls (und auch des käuflichen Nickelmetalls, O.) digerirt man dasselbe, nach Wackenroder, mit einer zu vollständiger Auflösung nicht hinreichenden Menge Salzsäure (bei Nickelmetall unter Zusatz von Salpetersäure) wobei eisenoxydulhaltiges Nickeloxydul zurückbleibt, fällt aus der verdünnten Lösung durch Schwefelwasserstoff Kupfer und Arsen, filtrirt, kocht, zuletzt unter Zusatz von Salpetersäure, setzt essigsaures Kali zu und kocht, um das Eisenoxyd zu fällen, und leitet durch die abfiltrirte Flüssigkeit Schwefelwasserstoffgas, welches das meiste Nickel mit einer Spur Kobalt niederschlägt, während das Mangan neben etwas Nickel und Kobalt in Lösung bleiben. Um diese letzteren noch zu gewinnen, kann man mit gelbem Schwefelwasserstoff-Ammoniak fällen und den Niederschlag mit concentrirtem Essig digeriren, welcher das Schwefelmangan auszieht. Von der Verarbeitung der Nickelerze behufs der Gewinnung des Metalles für dessen Benutzung zu Argentan wird unten die Rede sein.

Das Nickelmetall kann ganz wie das Kobaltmetall erhalten werden, nämlich durch Erhitzen von Nickeloxydul und Nickelchlorür unter Wasserstoffgas, durch Glühen von oxalsaurem Nickeloxydul und auch durch heftiges Glühen von Nickeloxydul

mit Kohle. So grofse Aehnlichkeit zwischen Nickel und Kobalt hinsichtlich ihres Verhaltens gegen die meisten anderen Körper stattfindet, so grofse Aehnlichkeit besonders die analogen Nickel- und Kobalt-Verbindungen zeigen, so weichen doch beide Metalle in manchen ihrer physikalischen Eigenschaften sehr von einander ab. Während das Kobalt ein stahlgraues, sehr schwer schmelzbares, sprödes Metall ist, ist das Nickel ein fast silberweifses, stark glänzendes Metall, welches weniger schwierig als das Kobalt unter einer Decke von Glas im Gebläsefeuer zu einem Regulus geschmolzen werden kann, und so dehnbar ist, dass es sich leicht zu dünnem Bleche auswalzen und zu dünnem Drahte ausziehen lässt. Auch wird das Nickel aus einer Lösung von schwefelsaurem Nickeloxydul-Ammoniak durch einen schwachen galvanischen Strom als zusammenhängende Masse, als Blech, abgeschieden, ein Verhalten, welches Beachtung verdient für die Darstellung des Metalls in dieser Form, und welches benutzt wird, um Kupfer und Messing durch den galvanoplastischen Process einen fast silberweifsen und silberglänzenden Nickelüberzug zu ertheilen (Böttger). Das specifische Gewicht des Nickels findet sich von 8,3 bis 8,9 angegeben. Es wird vom Magnet fast eben so stark als das Eisen angezogen und wird selbst magnetisch, so dass Magnete aus demselben dargestellt werden können. Beim Erhitzen bis auf 350° C. verliert es den Magnetismus. Es ist weniger leicht oxydirbar als Kobalt und wird aus seinen Oxyden sehr leicht reducirt (siehe Nickeloxydul). Salzsäure und Schwefelsäure lösen es nur träge, Salpetersäure löst es leicht. Die Lösungen enthalten Oxydulsalz oder das entsprechende Chlorür.

Da, wie schon oben erwähnt, das Nickelmetall zur Darstellung silberähnlicher Legirungen benutzt wird (siehe Neusilber), so ist es besonders wichtig, aus den Nickelerzen und der Speifse auf möglichst wohlfeilem Wege ein Nickelmetall zu erhalten, welches von den Metallen, die bei seiner Benutzung zu dem angegebenen Zwecke nachtheilig sind, so namentlich von Arsen, möglichst frei ist. Man kann die Erze im Flammenofen durch Rösten unter Zusatz von Kohle, so weit es auf diese Weise sich thun lässt, von Arsen befreien, das geröstete Erz, welches arsensaure Metalloxyde enthält, mit kohlensaurem Natron unter Zusatz von etwas Salpeter oder Chilisalpeter (Seite 648) schmelzen, aus der geschmolzenen Masse das arsensaure Alkali durch Wasser auslaugen und das rückständige Nickeloxydul, welches Eisenoxyd, Kobaltoxydul, Kupferoxyd enthalten kann, durch Er-

hitzen mit Kohle reduciren und unter einer Decke von bleifreiem Glase zusammenschmelzen (Mitscherlich). Wenn man dies Schmelzen unter Zusatz von etwas Nickeloxydul ausführt (das unreine Nickeloxydul ist dazu anwendbar), so werden durch den Sauerstoff desselben die leichter oxydirbaren Metalle: Eisenoxyd und Kobaltoxydul oxydirt werden und in das Glas übergehen. Da bei der Bereitung der Smalte ganz auf dieselbe Weise das Kobaltoxydul und das Eisenoxyd in das Glas übergehen, so wird man natürlich bei der Verarbeitung von Kobaltspeifse diese Reinigung von Eisen und Kobalt nicht immer nöthig haben. — In Schweden wird aus dem oben Seite 647 erwähnten, Schwefelnickel enthaltenden Magnetkies ein kupferhaltiges Nickel von bestimmtem Gehalte für den Verbrauch in den Neusilberfabriken dargestellt, welches den grofsen Vorzug besitzt, völlig arsenfrei zu sein, da sich in dem Erze kein Arsen findet. Arsenhaltiges Nickel macht nämlich das Neusilber weniger dehnbar und biegsam, also schwieriger bearbeitbar, und ertheilt ihm aufserdem die Eigenschaft, an der Luft dunkel anzulaufen.

Verbindungen des Nickels.

Die Verbindungen des Nickels mit anderen Körpern sind mit den analogen Verbindungen des Kobalts isomorph, und da das Aequivalent des Nickels dem Aequivalente des Kobalts fast ganz gleich ist, so haben die Verbindungen beider Metalle auch fast gleiche procentische Zusammensetzung. Auch das Aequivalentvolumen des Nickels ist dem des Kobalts gleich, indem beide Metalle fast dasselbe specifische Gewicht besitzen.

Es sind zwei Oxydationsstufen des Nickels bekannt, welche genau den Oxyden des Kobalts entsprechen und daher, nach Winkelbech, diesen analog, mit den Namen: Oxydul und Oxyd zu bezeichnen sind. Das Oxyd verhält sich im Allgemeinen ganz wie ein Superoxyd, hat namentlich noch nicht mit Säuren zu Salzen verbunden werden können.

Nickeloxydul (Nickeloxyd). — Formel: NiO. — Atomgewicht oder Aequivalent: 469,3 oder 37,5. — In 100: Nickel 78,7, Sauerstoff 21,3. — Man erhält das Nickeloxydul durch Glühen von salpetersaurem Nickeloxydul und kohlensaurem Nickeloxydul; — durch Glühen von Nickelmetall mit Salpeter; — durch Erhitzen des Nickeloxydulhydrats (NiO, HO; 4 NiO, 5 HO nach

Schaffner), welches als grüner Niederschlag aus den Auflösungen der Nickeloxydulsalze durch Kalilauge gefällt wird und durch Abwaschen mit kochendem Wasser von dem Alkali zu befreien ist, das mit in den Niederschlag eingeht. — Es ist, so bereitet, ein aschgraues Pulver, welches von Salzsäure, Schwefelsäure u. s. w. sehr leicht aufgelöst wird. Der Sauerstoff ist in demselben nur wenig fest gebunden, so dass dasselbe beim Glühen zwischen Kohlen, in Gefäfsen, welche den Zutritt von Kohlenoxydgas nicht vollkommen absperren, zu Metall reducirt wird (Liebig, Wöhler). Wegen dieser Reduction ohne Zusatz von Kohle u. s. w. zählte man früher das Nickel zu den sogenannten edlen Metallen, deren Oxyde ohne Reductionsmittel durch Erhitzen reducirt werden.

Genth fand, gelegentlich bei der Untersuchung der Hüttenproducte vom Verschmelzen der Kupferschiefer zu Riechelsdorf, dass die mikroskopischen Krystalle, mit denen die Oberfläche und die Höhlungen der ersten beiden Gahrkupferscheiben übersäet sind, aus reinem Nickeloxydul bestehen, und bei der Auflösung des Kupfers in Salpetersäure zurückbleiben, gemengt mit etwas Schlacke. Die Krystalle sind regelmäfsige Octaëder, die Farbe grauschwarz, ins Röthliche, der Strich braunroth, ins Graue. Sie sind undurchsichtig, metallglänzend und haben das specifische Gewicht 5,745, woraus sich das Aequivalentvolum zu 81,7 berechnet, fast gleich dem der damit isomorphen Magnesia. Weder Salzsäure, noch Salpetersäure, noch Salpetersalzsäure wirken darauf, nur wenig wirkt concentrirte siedende Schwefelsäure, aber von saurem schwefelsauren Kali werden sie beim Schmelzen aufgelöst (Ann. d. Chem. und Pharm. 53. S. 139).

Die Nickeloxydulsalze und die dem Nickeloxydul proportionalen Verbindungen des Nickels mit Chlor u. s. w. sind im wasserhaltigen Zustande meist schön grün und geben auch grüne Auflösungen; die wasserfreien Verbindungen besitzen gewöhnlich eine gelbe Farbe. Die Auflösungen derselben werden durch die Alkalien grün gefällt (Oxydulhydrat), und dieser Niederschlag löst sich in Ammoniak mit röthlich blauer Farbe auf. Kalilauge, in beträchtlicher Menge angewandt, fällt aus diesen ammoniakalischen Lösungen das Nickeloxydul als Hydrat vollständig (Unterschied von Kobaltoxydul Seite 650). Kohlensaure Alkalien fällen aus den Auflösungen hellgrünes basisches kohlensaures Nickeloxydul (siehe kohlensaures Nickeloxydul). Ammoniak und kohlensaures Ammoniak lösen den Niederschlag mit blauer und grün-

lich blauer Farbe auf. Blutlaugensalz erzeugt einen hellgrünen Niederschlag. Oxalsäure und zweifach oxalsaures Kali (Sauerkleesalz) fällen das Nickeloxydul zwar langsam, aber ziemlich vollständig als grünes oxalsaures Nickeloxydul, welches in Oxalsäure sehr schwer löslich ist, sich aber in Ammoniak auflöst, und aus dieser Lösung beim Stehen derselben an der Luft sich wieder abscheidet (Scheidung des Nickels vom Kobalt, nach Laugier). Schwefelwasserstoff und Schwefelwasserstoffammoniak verhalten sich im Allgemeinen gegen die Auflösungen der Nickeloxydulsalze wie gegen die Auflösungen der Kobaltoxydulsalze (Seite 634), das heifst, Schwefelwasserstoff fällt angesäuerte Lösungen der Salze mit starken Säuren nicht, aber nach Zusatz von essigsaurem Kali oder in den nicht sehr sauren Lösungen des Essigsäure-Salzes entsteht dadurch ein Niederschlag von Schwefelnickel. Die Fällung ist nicht ganz vollständig, da sehr saure Lösungen des letztern Salzes nicht gefällt werden (Scheidung des Nickels von Zink, nach Smith). Schwefelwasserstoff-Ammoniak fällt Schwefelnickel aus den Auflösungen, dieselben behalten aber eine dunkelbraune Färbung, wenn das Fällungsmittel ungefärbt ist, wenn es also völlig frei ist von Supersulphuret. Beim Stehen an der Luft und auf Zusatz von etwas concentrirtem Essig erfolgt sogleich Klärung, durch Abscheidung des gelösten Schwefelnickels. Einmal gefälltes Schwefelnickel löst sich auf Zusatz von concentrirtem Essig gar nicht, auf Zusatz stärkerer Säuren nur wenig (Unterschied von Eisen). Chlornatron und Chlorgas fällen aus den Auflösungen der Nickeloxydulsalze, nach Zusatz von Kalilauge, einen schwarzen Niederschlag von Nickeloxydhydrat (Superoxyd), welcher sich auf Zusatz von Essigsäure leicht auflöst und auch in sehr verdünnter Salpetersäure und in Ammoniakflüssigkeit auflöslich ist (Unterschied von Kobaltoxyd). Kommen neben Nickeloxydul andere basische Oxyde in der Auflösung vor, so gehen diese meistens mit in den Niederschlag, in Folge der Neigung des Nickeloxyds, sich mit anderen Oxyden zu verbinden, so verhält es sich z. B. mit Zinkoxyd.

Nickeloxyd (Nickelsuperoxyd). Formel: Ni_2O_3. — Atomgewicht oder Aequivalent: 1038,6 oder 83. — In 100: Nickel 71,1, Sauerstoff 28,9 — Wenn man Nickeloxydulhydrat in Wasser suspendirt und Chlorgas durch diese Flüssigkeit leitet, so entsteht Nickelchlorür, welches aufgelöst wird, und Nickeloxydhydrat, welches sich als schwarzer Niederschlag ausscheidet (3 NiO und Cl geben NiCl und Ni_2O_3). — Dasselbe Hydrat erhält man durch

Fällen der Auflösung eines Nickeloxydulsalzes mit einer Auflösung von Chlornatron, welche mit Kalilauge vermischt ist (siehe oben), oder durch Digestion von feuchtem Nickeloxydulhydrat und kohlensaurem Nickeloxydul mit einer Auflösung von Chlornatron oder Chlorkalk. — Winkelblech fand darin 3 Aeq. Wasser. — Das wasserfreie Oxyd soll, nach Berzelius, zurückbleiben, wenn man salpetersaures Nickeloxydul unterhalb der Glühhitze zersetzt.

Das Nickeloxyd hat noch nicht mit Säuren verbunden werden können, es gleicht vollkommen einem Superoxyde darin, dass es mit den Sauerstoffsäuren Sauerstoff und Oxydulsalz, mit Salzsäure Chlorür und Chlor giebt, unterscheidet sich also in dieser Beziehung von dem ihm ganz analog zusammengesetzten Kobaltoxyd. Es löst sich auch, wie schon erwähnt, in Ammoniakflüssigkeit, unter Entwickelung von Stickstoffgas. Wie das Kobaltoxyd, entlässt es beim Erhitzen Sauerstoff, indem Oxydul entsteht.

Schwefelnickel. Das Nickelsulphuret NiS, in 100 enthaltend: Nickel 64,87, Schwefel 35,13, wird wie das entsprechende Kodaltsulphuret dargestellt und gleicht demselben. Durch Zusammenschmelzen von Nickel und Schwefel erhalten, ist es metallglänzend, graugelb; aus Nickeloxydulsalzlösungen niedergeschlagen, ist es braunschwarz. In der Natur kommt es in haarförmigen Prismen vor (Haarkies). Durch Glühen von schwefelsaurem Nickeloxydul unter Wasserstoffgas erhielt Arfvedson ein Subsulphuret nach der Formel Ni_2S zusammengesetzt, und Fellenberg, durch Glühen von kohlensaurem Nickeloxydul mit Schwefel und kohlensaurem Kali, ein dunkles eisengraues Bissulphuret: NiS_2. — Letzteres findet sich in der Natur verbunden mit Arsennickel im Nickelglanz ($NiS_2 + NiAs$, siehe oben Seite 647).

Phosphornickel. Phosphor vereinigt sich mit Nickel auf dieselbe Weise wie Kobalt (Seite 637). Das phosphorhaltige Nickel ist silberweifs, spröde. Die bestimmte Verbindung Ni_3P wird wie die analoge Kobalt-Verbindung erhalten, der sie im Allgemeinen gleicht (H. Rose).

Nickelchorür. Chlornickel. Formel: NiCl. — In 100: Nickel 45,38, Chlor 54,62. Fein zertheiltes Nickel (Nickelschwamm) verwandelt sich beim Erhitzen in einem Strome trocknen Chlorgases, unter Erglühen, in eine aus glänzenden Krystallschuppen bestehende blass goldgelbe Masse von Nickelchlorür (H. Rose). Dasselbe sublimirt in höherer Temperatur in leichten Flittern, bei Zutritt von Luft unter Freiwerden von etwas Chlor und

Bildung von basischem Chlorür. In Wasser scheint es anfangs unlöslich zu sein; durch längere Digestion damit, besonders unter Zusatz von etwas Salzsäure, löst es sich allmälig mit grüner Farbe (Seite 638). An der Luft wird es allmälig grün, indem es Feuchtigkeit anzieht; dann ist es leichtlöslich in Wasser. Dampft man eine Auflösung von Nickeloxydul oder kohlensaurem Nickeloxydul in Salzsäure oder von Nickel in Salpetersalzsäure zur Krystallisation ab, so erhält man kleine körnige Krystalle von wasserhaltigem Nickelchlorür, welche beim Erhitzen unter Verlust des Krystallwassers gelb werden. Der Wassergehalt beträgt 9 Aeq. Schreibt man mit einer Auflösung von Chlornickel auf Papier, so erscheint die Schrift beim Erwärmen gelb, enthält aber das Chlornickel Chlorkobalt, wenn auch nur in geringer Menge, so erscheint die Schrift grün, weil das wasserfreie Chlorkobalt eine blaue Farbe besitzt (Seite 638).

Das Nickelchlorür absorbirt bei gewöhnlicher Temperatur 75 Proc. Ammoniak, indem es zu einem weifsen Pulver zerfällt. Die Verbindung ist $NiCl + 3\,H_3N$ (H. Rose). Durch Auflösen von Nickelchlorür in Ammoniakflüssigkeit entsteht eine blaue Lösung, aus welcher Weingeist ein hellblaues Pulver abscheidet, und welche beim Erkalten grofse blaue Octaëder einer Verbindung von wahrscheinlich gleicher Zusammensetzung giebt (Erdmann). Durch Vermischen der Auflösungen von Nickelchlorür und Salmiak und Abdampfen erhält man eine grüne krystallinische Salzmasse von Ammonium-Nickelchlorür.

Nickelbromür: NiBr. Die Verbindung kann durch Erhitzen von feinzertheiltem Nickel in Bromdampf in, dem Chlorür ähnlichen, Schuppen erhalten werden, welche sich im Allgemeinen wie dies verhalten und noch leichter durch den Sauerstoff der Luft zerlegt werden. — Die grüne Lösung von Nickelbromür, welche beim Behandeln von kohlensaurem Nickeloxydul mit Bromwasserstoffsäure oder von Nickel mit Wasser und Brom resultirt, giebt beim vorsichtigen Verdampfen grüne Krystalle, deren Wassergehalt, nach Rammelsberg, 3 Aeq. (20 Proc.) beträgt, und welche über Schwefelsäure unter Wasserverlust gelb werden.

Das Nickelbromür verwandelt sich in Ammoniakgas in ein blassgelbes Pulver von Nickelbromür-Ammoniak: $NiBr + 3\,H_3N$. Dieselbe Verbindung scheidet sich beim Erkalten als hellblaues Pulver aus, wenn man das Bromür in erwärmter Ammoniakflüssigkeit auflöst. Sie wird durch Behandeln mit vielem Wasser zersetzt (Rammelsberg).

Nickeljodür: NiJ. — Wird fein zertheiltes, durch Wasserstoffgas reducirtes, Nickel in Joddampf erhitzt und die entstandene schwarze blättrige Masse stärker erhitzt, so sublimirt Nickeljodür in stark glänzenden eisenschwarzen Blättchen, die an der Luft bald feucht werden, mit wenigem Wasser eine braune, mit mehr Wasser eine grüne Lösung geben. Durch vorsichtiges Verdampfen dieser Lösung oder der Lösung von Oxydulhydrat in Jodwasserstoffsäure kann man blaugrüne, sehr zerfliefsliche Säulen erhalten, deren Wassergehalt, nach Erdmann, 3 Aeq. beträgt. Wird die Lösung zur Trockne eingedampft, so hinterlässt sie einen schwarzen metallglänzenden Rückstand, der bei der Sublimation wasserfreies Jodür giebt, beim Behandeln mit Wasser ein braunes basisches Salz hinterlässt, das auch durch Digestion von Nickeloxydulhydrat mit einer Auflösung des Jodürs erhalten werden kann.

Das Nickeljodür absorbirt, nach Rammelsberg, beim Erwärmen 18 Proc. Ammoniakgas, indem eine gelblichweifse Masse von Nickeljodür-Ammoniak: $NiO + 2 H_3N$ entsteht. — Durch Auflösen von Nickeljodür in erwärmter Ammoniakflüssigkeit und Erkalten der Lösung erhält man theils kleine octaëdrische Krystalle, theils ein hellblaues krystallinisches Pulver der Verbindung: $NiJ + 3 H_3N$.

Nickelfluorür: NiFl; Kalium- und Ammonium-Nickelfluorür; Kiesel-Nickelfluorür werden wie die entsprechenden Kobaltverbindungen dargestellt, gleichen diesen fast völlig, nur dass sie nicht roth, sondern grün sind (Berzelius).

Nickelcyanür: NiCy. Ist wie das Kobaltcyanür darzustellen. Der apfelgrüne Niederschlag enthält, nach Rammelsberg, auf 2 Aeq. der Verbindung $1\frac{1}{2}$ Aeq. Wasser, welche sich erst gegen 200° C. entfernen lassen, wonach braunes Cyanür zurückbleibt, das bei stärkerem Erhitzen, unter lebhafter Feuerscheinung, Cyangas und Stickgas ausgiebt, mit Hinterlassung eines Gemenges von Nickel und Kohlennickel.

Kalium-Nickelcyanür: KaCy + NiCy. Dies schon Seite 589 erwähnte Doppelcyanür wird durch Auflösen von Nickelcyanür in einer Auflösung von Cyankalium und Abdampfen der Lösung zur Krystallisation in gelben Krystallen erhalten, deren Wassergehalt $\frac{1}{2}$ Aeq. beträgt. Giebt man zu der Auflösung des Doppelcyanürs eine starke Säure, so wird das Cyankalium desselben zersetzt, es wird Cyanwasserstoffsäure freie und Nickelcyanür scheidet sich aus.

Mit Cyannatrium, Cyanammonium, Cyanbarium, Cyancalcium bildet das Nickelcyanür ähnliche Doppelcyanüre, deren Wassergehalt noch nicht genau ermittelt ist (Wöhler).

Nickel-Eisencyanür: 2 NiCy + FeCy ist der grünlichweifse Niederschlag, welcher durch Blutlaugensalz in den Auflösungen der Nickeloxydulsalze hervorgebracht wird. — Nickel-Eisencyanid: 3 NiCy + Fe_2Cy_3, der durch rothes Blutlaugensalz entstehende gelbbraune Niederschlag.

Nickelrhodanür: NiRh. Sulphocyannickel: $Ni(C_2NS_2)$. Die Auflösung von frisch gefälltem kohlensauren Nickeloxydul in Rhodanwasserstoffsäure ist grün und giebt beim Verdampfen im Vacuo eine krystallinische Masse, deren Wassergehalt sich zu $\frac{1}{2}$ Aeq. berechnet. Sie wird von Ammoniakflüssigkeit mit blauer Farbe gelöst, diese Lösung, unter Zusatz von Ammoniak, im Wasserbade verdampft, giebt glänzend blaue Krystalle von Nickelrhodanür-Ammoniak: NiRh + 2 H_3N (Meitzendorff).

Schwefelsaures Nickeloxydul. Formel: NiO, SO_3. — Atomgewicht oder Aequivalant 969,3 oder 77,5. — In 100: Nickeloxydul 48,4, Schwefelsäure 51,6. — Wenn eine Auflösung von schwefelsaurem Nickeloxydul, welche man durch Behandeln von Nickel mit Schwefelsäure, unter Zusatz von etwas Salpetersäure oder durch Auflösen von Nickeloxydul und kohlensaurem Nickeloxydul in Schwefelsäure darstellen kann, zur Krystallisation verdampft wird, so erhält man, je nach der Temperatur, bei welcher die Krystallisation vor sich geht, Krystalle mit 7 oder mit 6 Aeq. Wasser, nämlich die ersteren unter + 15° C., die anderen oberhalb dieser Temperatur. Die Form der dunkelsmaragdgrünen Krystalle ist ganz die der entsprechenden Kobaltoxydulsalze (Seite 641). Sie sind leichtlöslich in Wasser, unlöslich in Weingeist, geben in höherer Temperatur Wasser aus, — die mit 7 Aeq. Wasser 6 Aeq. früher als das siebente (Graham), — mit Zurücklassung von gelbem wasserfreien Salze, das in der Rothglühhitze die Säure entlässt.

Mit schwefelsaurem Kali und schwefelsaurem Ammoniumoxyd bildet das schwefelsaure Nickeloxydul hellgrüne Doppelsalze, die 6 Aeq. Wasser enthalten (Seite 285, 462, 568). Das specifische Gewicht des Kalisalzes ist 2,124, das des Ammoniumoxydsalzes 1,915 (Kopp).

Ammoniakgas wird von trocknem schwefelsauren Nickeloxydul unter Erwärmung absorbirt; die blassviolette Verbindung ist

$NiO + 3 H_3N$ (H. Rose). Die warm bereitete dunkelblaue Auflösung des krystallisirten schwefelsauren Nickeloxyduls in Ammoniakflüssigkeit, welche vortrefflich geeignet ist zum Vernickeln der Metalle auf galvanoplastischem Wege (Seite 651), giebt, beim Erkalten oder Verdampfen im Vacuo, säulenförmige Krystalle von schwefelsaurem Nickeloxydul-Ammoniak: $NiO, SO_3 + 2 H_3N | + 2 HO$ (schwefelsaurem und Nickeloxydul-Ammoniak: $AmO, NiO + AmO, SO_3$, Gmelin). Dasselbe ist leicht löslich in Wasser, nicht löslich in Weingeist, kann deshalb aus der erwähnten Lösung auch durch Weingeist ausgefällt werden, wo es als hellblaues Pulver auftritt. Die wässerige Lösung wird beim Kochen zersetzt, es entweicht Ammoniak und Oxydulhydrat scheidet sich aus (Erdmann). Nach Fritzsche lässt sich die Verbindung ohne Weingeist nicht krystallisirt erhalten, man muss, nach ihm, zu der ammoniakalischen Lösung Weingeist setzen, bis eine permanente Ausscheidung erfolgen will, und dann auf die Oberfläche derselben eine Schicht Weingeist giefsen, wonach schöne Krystalle anschiefsen. Die Verbindung entspricht dem schwefelsauren Kupferoxyd-Ammoniak, dem *Cuprum sulphurico-ammoniatum*.

Unterschwefelsaures Nickeloxydul: NiO, S_2O_5. — Wie das Kobaltsalz zu erhalten. Die grüne Lösung giebt beim Verdunsten lange dünne grüne Prismen, deren Wassergehalt 6 Aeq. beträgt. — Setzt man zu der Lösung des Salzes Ammoniak, so scheidet sich unterschwefelsaures Nickeloxydul-Ammoniak: $NiO, S_2O_5 + 3 H_3N$ als blaues Pulver aus; löst man dies in erwärmter Ammoniakflüssigkeit, so erhält man die Verbindung in schönen violblauen Blättchen (platten Prismen). Sie wird durch Wasser zersetzt.

Schwefligsaures Nickeloxydul: NiO, SO_2. — In Wasser suspendirtes, frischgefälltes Nickeloxydulhydrat löst sich leicht beim Einleiten von Schwefligsäuregas (bis auf eine geringe Menge eines krystallinischen Pulvers: $NiO, SO_2 + 4 HO$, Muspratt). Die Lösung giebt, beim Verdampfen im Wasserbade, eine undeutlich krystallinische Masse (Rammelsberg), bei allmäliger Verdunstung schöne tetraëdrische Krystalle (Muspratt) des Salzes: $NiO, SO_2 + 6 HO$. Dasselbe ist unlöslich in Wasser, löslich in schwefligsäurehaltigem Wasser, wird beim Erhitzen mit Wasser undurchsichtig, wahrscheinlich wegen Austreten von Wasser. Metallisches Nickel wird von wässeriger schwefliger Säure unter Bildung von schwefligsaurem und unterschwefligsaurem Nickeloxydul

aufgenommen (Seite 573), und beim Verdunsten der Lösung schiefst zuerst das erstere Salz an (Fordos und Gélis). — Aus der Lösung des schwefligsauren Nickeloxyduls in Ammoniakflüssigkeit fällt Weingeist einen hellblauen krystallinischen Niederschlag von schwefligsaurem Nickeloxydul-Ammoniak: $NiO, SO_2 + 1\frac{1}{2} H_3N + 3 HO$, das in wenig Wasser löslich ist, von mehr Wasser zersetzt wird (Rammelsberg).

Unterschwefligsaures Nickeloxydul: $NiO, S_2O_2 + 6 HO$. — Ist wie das Kobaltsalz zu erhalten. Die grüne Lösung giebt es beim Verdampfen über Schwefelsäure in grünen Krystallen, welche genau die Form des Magnesiasalzes zeigen. Beim Erhitzen gehen Wasser, Schwefel und schweflige Säure fort und es bleibt ein gelber Rückstand von Schwefelnickel (Rammelsberg). Die Lösung des Nickels in schwefliger Säure, aus welcher beim Verdunsten zuerst Schwefligsäure-Salz anschiefst, liefert bei weiterm Verdunsten Unterschwefligsäure-Salz (Fordos und Gélis). — Vermischt man eine concentrirte Auflösung des Salzes mit Ammoniakflüssigkeit, so entsteht eine blaue Lösung, aus welcher Alkohol ein blaues krystallinisches Pulver von unterschwefligsaurem Nickeloxydul-Ammoniak: $NiO, S_2O_2 + 2 H_3N + 6 HO$ abscheidet. Es wird an der Luft schnell zersetzt.

Selensaures Nickeloxydul: NiO, SeO_3 krystallisirt, nach Mitscherlich, mit 6 Aeq. Wasser in der Form des analogen Schwefelsäure-Salzes. — Selenigsaures Nickeloxydul gleicht dem entsprechenden Kobaltsalze, nur dass es grün ist (Berzelius).

Salpetersaures Nickeloxydul: $NiO, NO_5 + 6 HO$ wird durch Auflösen von Nickel, Nickeloxydul u. s. w. in Salpetersäure und Abdampfen der Lösung in smaragdgrünen Säulen erhalten, welche in feuchter Luft zerfliefsen und in Weingeist löslich sind (Millon). Beim Erhitzen geben sie zuerst gelbliches basisches Salz, dann Oxyd und zuletzt bleibt Oxydul zurück. — Die warm bereitete concentrirte Auflösung des Salzes in Ammoniakflüssigkeit giebt beim Erkalten grofse blaue Octaëder von salpetersaurem Nickeloxydul-Ammoniak: $NiO, NO_5 + 2 H_3N + HO$ (siehe oben die analoge Schwefelsäure-Verbindung), welche an der Luft Ammoniak entlassen, von Wasser unzersetzt gelöst werden (Erdmann, auch Fritzsche).

Chlorsaures Nickeloxydul: $NiO, ClO_5 + 6 HO$. — Das Salz wird wie das Kobaltsalz dargestellt. Die grüne Lösung giebt es beim Eindunsten über Schwefelsäure in schönen regulä-

ren Octaëdern von dunkelgrüner Farbe, welche an der Luft schnell zerfliefsen, von Alkohol gelöst werden. Sie schmelzen leicht in dem Krystallwasser, geben dann Wasser, Chlor und Sauerstoff aus, mit Zurücklassung eines schwarzen Gemenges von Nickeloxydul und Chlorür, das beim gelinden Glühen in gelbgrünes basisches Chlorür, bei anhaltendem Glühen, unter Luftzutritt, in reines Nickeloxydul von silbergrauer Farbe verwandelt wird (Wächter).

Bromsaures Nickeloxydul: $NiO, BrO_5 + 6\,HO$. Wie das Kobaltsalz zu erhalten, dem es, bis auf die Farbe, welche grün ist, völlig gleicht. — Aus der Lösung des Salzes in Ammoniakflüssigkeit fällt Weingeist eine blaugrüne Krystallmasse von bromsaurem Nickeloxydul-Ammoniak (Rammelsberg).

Jodsaures Nickeloxydul: $NiO, JO_5 + HO$ wird wie das Kobaltsalz dargestellt. Hellgrünes, in Wasser schwer lösliches Krystallpulver. — Die Lösung in Ammoniakflüssigkeit giebt auf Zusatz von Weingeist ein hellblaues krystallinisches Pulver der Ammoniakverbindung: $NiO, JO_5 + 2\,H_3N$ (Rammelsberg).

Kohlensaures Nickeloxydul. Das neutrale Salz ist noch nicht dargestellt. Der apfelgrüne Niederschlag, welcher durch kohlensaure Alkalien in den Auflösungen der Nickeloxydulsalze entsteht, ist basisches Salz, oder eine Verbindung von Kohlensäure-Salz und Oxydulhydrat, deren Zusammensetzung sich nach der Concentration der Flüssigkeit und der Temperatur ändert. Er wird von kohlensaurem Ammoniak mit hellblauer Farbe gelöst, und diese Lösung setzt beim Verdunsten eine Ammoniakverbindung als krystallinische Rinde ab.

Phosphorsaures Nickeloxydul. Der hellgrüne Niederschlag, welcher durch das gewöhnliche phosphorsaure Natron in den Auflösungen der Nickeloxydulsalze hervorgebracht wird, ist nach Rammelsberg: $3\,NiO, {}^cPO_5 + 7\,HO$. Er wird beim Erhitzen gelb; wässerige Phosphorsäure löst ihn. — Aus der Auflösung in Ammoniakflüssigkeit schlägt Weingeist eine hellblaugrüne krystallinische ammoniakhaltige Verbindung nieder (Erdmann).

Phosphorigsaures Nickeloxydul ist wie das Kobaltsalz zu erhalten. Es scheidet sich erst nach einiger Zeit in Krystallschuppen aus (H. Rose).

Unterphosphorigsaures Nickeloxydul ist wie das Kobaltsalz darzustellen. Es schiefst weniger leicht als dies, in grünen Krystallen, an (H. Rose).

Borsaures Nickeloxydul. Die Auflösungen der Nickel-

oxydulsalze werden durch Boraxlösung hellgrün gefällt. Der Niederschlag lässt sich zu einem Glase schmelzen und wird von Säuren leicht gelöst.

Das Nickel bildet mit verschiedenen Metallen ausgezeichnete Legirungen. Die Legirung aus 33 Thln. Eisen und 1 Nickel ist, nach Stodart und Faraday, weifser als Eisen, eben so dehnbar und rostet weniger leicht. Das Meteoreisen besteht zum grofsen Theil aus einer Legirung von Eisen und Nickel. Der in verdünnter Salzsäure lösliche Theil der berühmten Meteoreisenmasse von Pallas — welche unter Obhut der Petersburger Akademie steht, und noch jetzt über 2000 Pfund wiegt — enthält, nach Berzelius: 88 Eisen, 10,7 Nickel und sehr geringe Mengen von Kobalt, Mangan, Kupfer, Zinn; der in verdünnter Salzsäure unlösliche Theil ($^1/_2$ Proc. betragend): 68 Eisen, 17,7 Nickel, 14 Phosphor. — Die Legirung aus Nickel, Kupfer und Zink, welche das bekannte Argentan oder Neusilber bildet, soll bei dem Kupfer besprochen werden.

Uran.

Zeichen: U oder Ur. — Atomgewicht oder Aequivalent: 750 oder 60, nach Peligot's neuesten Analysen des oxalsauren und essigsauren Uranoxyds (Comptes rendus 22. 487, Journ. f. pract. Chem. 38. 152). Dieselbe Zahl war schon früher von Peligot, ziemlich willkürlich und mit der Tendenz ein einfaches Multiplum des Wasserstoff-Aequivalents zu erhalten, nach beträchtlich von einander abweichenden Analysen des Uranchlorürs, angenommen worden (Comptes rendus 1841, Nro. 8., Pharm. Central-Blatt 1842. 321 u. f., Annal. d. Ch. u. Pharm. 41. 148). — Nach Wertheim berechnet sich aus der Analyse des essigsauren Uranoxyd-Natrons die Zahl 746,35 (Journal für pract. Chem. 29. 213). — Ebelmen berechnet aus der Gewichtszunahme des Uranoxyduls, beim Erhitzen in einem Strome Sauerstoffgas, wodurch es in Oxyduloxyd umgewandelt wird, die Zahl 742,875 (Pharm. Central-Blatt 1842. S. 865; Annalen der Chem. u. Pharm. 44. 292). Diese Zahl hat Berzelius adoptirt, indem er sagt, dass ihm die von Ebelmen angestellten Versuche die genauesten schienen. — Rammelsberg erhielt bei den Versuchen über das Aequivalent des Urans sehr abweichende Resultate (Pogg. Annalen, Bd. 59, S. 1 u. f. und Bd. 66, S. 91 u. f.). — Aus

dem, auf Arfvedson's Versuche, über die Gewichtszunahme, welche bei der Umwandlung des Oxyduls in Oxyduloxyd durch Erhitzen unter Luftzutritt stattfindet, sich stützenden früheren Aequivalente: 2711,358, berechnet sich die Zahl 803,786, nämlich: $\left(\frac{2711,358 - 300}{3}\right)$, während als Mittel aus Arfvedson's Versuchen und den analogen Versuchen von Berzelius und Marchand die Zahl: 802,376 erhalten wird (Berzelius' Jahresbericht, 22. S. 118).

Im Jahre 1789 erkannte Klaproth in der Pechblende, einem Minerale, welches sich vorzüglich zu Johanngeorgenstadt in Sachsen und zu Joachimsthal in Böhmen findet, die Gegenwart eines bis dahin unbekannten Metalles, welches er, nach dem Planeten Uranus, Uranium nannte. Richter, Bucholz, Lecanu, Brandes, vorzüglich aber Berzelius und Arfvedson stellten später Untersuchungen über dies neue Metall an, und Letzterer bestimmte das Aequivalent zu 2711,358, indem er den durch Erhitzen einer seiner Sauerstoffverbindungen und des Chlorurankaliums unter Wasserstoffgas erhaltenen Körper für das wirkliche Metall, das beim Verbrennen dieses Körpers an der Luft entstehende grünliche Oxyd, für das Oxydul UO nahm. Der Umstand dass dies Metall in durchscheinenden braunrothen Krystallen auftrat, welche ein dunkelrothes Pulver gaben, dass es also Eigenschaften zeigte, welche von den Eigenschaften der dem Uran im chemischen Charakter ähnlichen Metalle sehr abwichen, das hohe Aequivalent desselben (es war das gröfste unter den Aequivalenten der Elemente), die Nichtübereinstimmung seiner specifischen Wärme mit diesem Aequivalente, gaben späterhin oft Veranlassung zu Betrachtungen über dasselbe. Im Jahre 1840 fand nun Peligot, dass der für Uranmetall genommene Körper noch Sauerstoff enthalte, also eine Oxydationsstufe des eigentlichen Metalles sei, und es gelang ihm auch, das Metall selbst aus dem Chlorür zu isoliren. Die Beständigkeit dieser Oxydationsstufe, in Folge der sie nicht einmal beim Glühen unter Wasserstoffgas Sauerstoff abgiebt, war die Ursache, dass man sie für das Metall nahm. Peligot erhitzte dieselbe, gemengt mit Kohle, in einem Strome Chlorgas und erhielt grüne Krystalle einer Chlorverbindung unter Entwickelung von Kohlenoxyd und Kohlensäure, was den Gehalt an Sauerstoff offenbarte. Bei der Analyse dieser Chlorverbindung wurden, in einem Versuche, aus 100 Thln. derselben 37 Chlor, und durch Fällung mit Ammoniak, Glühen des Nieder-

schlages, 73 Thl. des Körpers erhalten, den man früher für das Uranoxydul (UO) hielt, und worin, nach dem damals geltenden Aequivalente, 70,4 Metall und 2,6 Sauerstoff enthalten sein sollten. Addirt man die Menge des erhaltenen Chlors, und die so berechnete Menge des Metalles, so ergiebt sich ein Ueberschuss von 7,4 Thln., denn 37 + 70,4 = 107,4, welcher nur von Sauerstoff herrühren kann, der in dem sogenannten Uranmetalle enthalten sein musste.

Seit Peligot's Entdeckung ist nun das Uran mit seinen Verbindungen ein Gegenstand der Untersuchung und Betrachtung für viele Chemiker gewesen, von denen vorzüglich Ebelmen, Rammelsberg, Wertheim, Kühn zu nennen sind. Aus diesen Untersuchungen und Betrachtungen hat sich, in Hinsicht auf die Oxydationsstufen des Urans und des Aequivalents desselben, so wie in Hinsicht auf die Beziehung, welche zwischen dem Aequivalente des wirklichen Metalls und dem Aequivalente des früheren, vermeintlichen Metalles stattfindet, im Allgemeinen das Folgende herausgestellt. Das frühere Uran ist ein dem Eisenoxydul proportionales Uranoxydul: UO, das grüne Oxyd aber, welches man früher für das Oxydul: UO hielt, ist ein dem Eisenoxyduloxyd entsprechendes Uranoxyduloxyd: U_3O_4 das ist UO, U_2O_3. Bei der Umwandlung des Oxyduls (des frühern Urans) in dies grüne Oxyduloxyd, welche beim Erhitzen unter Zutritt der Luft stattfindet, wird daher von jenem noch $\frac{1}{3}$ soviel Sauerstoff aufgenommen als es schon enthält, von 3 Aeq. nämlich 1 Aeq. (3 UO und O geben U_3O_4), gerade so wie von 3 Aeq. Eisenoxydul 1 Aeq. Sauerstoff aufgenommen wird, wenn sich dasselbe in das Oxyduloxyd: Fe_3O_4 verwandelt. Da man nun, wie vorhin erwähnt, früher glaubte, dass bei dieser Umwandlung des Oxyduls (des frühern Metalls) in grünes Oxyduloxyd (früher Oxydul) 1 Aeq. Metall 1 Aeq. Sauerstoff aufnähme, damit das Oxydul UO bildend, so ergiebt sich, dass in der Gewichtsmenge des frühern Urans, welche dessen Aequivalent repräsentirt, und welches bei der Umwandlung in grünes Oxyd sich um das Gewicht von 1 Aeq. Sauerstoff vermehrt, enthalten sein muss das Gewicht von 3 Aeq. Sauerstoff und von 3 Aeq. des wirklichen Metalles, dass, mit anderen Worten, das Aequivalent des frühern Urans die Summe ist von 3 Aeq. Sauerstoff und 3 Aeq. wirklichen Uranmetall. Arfvedson hatte aus der Gewichtszunahme des frühern Metalles (des jetzigen Oxyduls) bei der Umwandlung in das Oxyd (des jetzigen Oxyduloxyds) das

Aequivalent des Metalls, wie oben gesagt, zu 2711,358 berechnet, zieht man davon ab die Zahl 300, das Gewicht von 3 Aeq. Sauerstoff, so bleibt die Zahl 2411,358 für 3 Aeq. wirkliches Metall, und es wird hiernach das Aequivalent des jetzigen Metalls: $\frac{2411,358}{3} = 803,786$. Berzelius und Marchand erhielten damit sehr annähernd übereinstimmende Resultate, aber spätere Versuche von Rammelsberg, bei denen auch umgekehrt der Gewichtsverlust ermittelt wurde, welchen das grüne Oxyd bei der Umwandlung in Oxydul erlitt, haben gezeigt, dass auf diesem Wege kein völlig genaues Resultat zu erhalten steht. (Siehe oben).

Aufser dem Uranoxydul: UO und dem Uranoxyduloxyd: UO, U_2O_3 existirt noch ein gelbes Oxyd des Urans, das Uranoxyd, dessen Formel: U_2O_3 schon in der Formel des Oxyduloxyds vorgekommen ist. Gestützt auf die Zusammensetzung der Verbindungen dieses Oxyds hatte man demselben früher dieselbe Formel: U_2O_3 (Aeq. 5722,416) gegeben. Da nun, wie aus dem Mitgetheilten hinlänglich klar sein wird, 2 Aeq. des frühern Urans (U_2 der ältern Formel) 6 Aeq. wirkliches Metall und 6 Aeq. Sauerstoff enthalten, so wird die ältere Formel für das Uranoxyd zu U_6O_9, oder was dasselbe ist, zu 3 U_2O_3, nach dem Aequivalente des wirklichen Metalls; es ist daher 1 früheres Aequivalent Uranoxyd gleich 3 jetzigen Aequivalenten Uranoxyd, und in allen Verbindungen, in denen man früher 1 Aeq. Uranoxyd annahm, muss man jetzt 3 Aeq. dieses Oxyds annehmen. Die frühere Formel des schön krystallisirenden salpetersauren Uranoxyds: U_2O_3, 3 NO_5 + 18 HO, welche die Formel eines neutralen Salpetersäure-Salzes einer Base: R_2O_3 war, wird nun zu 3 U_2O_3, 3 NO_5 + 18 HO, das ist zu U_2O_3, NO_5 + 6 HO, das ist zur Formel eines drittelsauren Salpetersäure-Salzes.

Wenn man das Uranoxydul, das ehemalige Metall, in einem Strome Chlorgas erhitzt, so entsteht, ohne dass Sauerstoff frei wird, eine gelbe krystallinische Verbindung, welche, nach ihrem Gehalte an Chlor, früher für das dem Uranoxyd proportionale Chlorid, für U_2Cl_3, genommen wurde. Da nun aber 2 Aeq. des frühern Urans aus 6 Aeq. wirklichem Metall und 6 Aeq. Sauerstoff bestehen, so enthält diese Verbindung 6 Aeq. Uran, 6 Aeq. Sauerstoff und 3 Aeq. Chlor, das heifst, so ist diese Verbindung ein Oxychlorid, nach der Formel: 2 U_2O_3 + U_2Cl_3 zusammengesetzt. Weiter unten, bei dem Uranoxyd und bei diesem Oxychlorid, wird der Ansicht, welche Peligot über die Constitution die-

ser Verbindungen und ihrer Salze ausgesprochen hat, Erwähnung geschehen.

Das Uran gehört zu den nicht sehr verbreiteten Metallen. Das wichtigste Erz desselben ist die oben genannte Pechblende, welche, da sie keine Schwefelverbindung des Metalles ist, den Namen Uranpecherz erhalten hat. Das Uranpecherz, nierenförmig, derb und eingesprengt im Urgebirge vorkommend, ist im Wesentlichen Uranoxyduloxyd; UO, U_2O_3, enthält aber neben diesem sehr verschiedene andere Erze, so namentlich Bleiglanz, Schwefelkies, Arsenkies, Fahlerz, Kobalt- und Nickelerze, Wismuth und Bergart. In der neuesten Zeit hat Wöhler auch Vanad darin aufgefunden (was Kersten bestätigt), und sehr wahrscheinlich sind auch Zinn-, Zink- und Silber-Erze (silberhaltige Fahlerze) beigemengt. Rammelsberg fand in dem Uranpecherz von der Grube »Tanne« zu Joachimsthal: Uranoxyduloxyd 79,15, Blei 6,2, Wismuth (blei- und kupferhaltig) 0,65, Eisen 3, Arsen 1,12, Kalkerde 2,8, Magnesia 0,45, Kieselsäure 5,3, Wasser 0,36. Ebelmen fand darin Uranoxyduloxyd 76, Blei 4,2, Eisenoxydul 3,1, Manganoxydul 0,8, Kalkerde 5,2, Magnesia 2, Natron 0,25, Kohlensäure 3,3, Kieselsäure 3,5, Schwefel 0,6, Wasser 1,8. — Der Kupfer- und Kalk-Uranglimmer (Uranit und Chalcolith) sind nach Rammelsberg: $(3RO, PO_5) + 2(3U_2O_3, PO_5) + 24$ aq., wenn R entweder Kupfer oder Calcium bedeutet. Die Mineralien Uranocher (Oxydhydrat) und Uranvitriol (Schwefelsäure-Salz) sind sehr selten.

Das Uranpecherz ist das Material für die Darstellung der verschiedenen Uranverbindungen, und zwar stellt man sich zunächst aus demselben salpetersaures oder essigsaures Uranoxyd, oder kohlensaures Uranoxyd-Ammoniak oder oxalsaures Uranoxyd dar, weil diese Salze, von denen die ersteren drei sehr gut krystallisiren, möglichst frei von Verunreinigungen erhalten werden können. Für alle die verschiedenen Methoden der Verarbeitung des Uranpecherzes ist es zweckmäfsig, dasselbe fein gepulvert vorher mit Salzsäure zu behandeln. Diese wirkt nicht auf das Uranoxyduloxyd, löst aber die kohlensauren alkalischen Erden und einige andere Beimengungen. Sollen sehr beträchtliche Mengen des Minerals verarbeitet werden, so kann man dasselbe auch vorher glühen, oder noch besser rösten.

Nach Arfvedson (und Wittstein) behandelt man das Mineral bei Siedhitze mit Königswasser, welches Schwefel und Bergart, auch Chlorsilber und Chlorblei zurücklässt, verdampft

die Lösung bis zur Entfernung des Säureüberschusses, verdünnt mit Wasser und leitet Schwefelwasserstoffgas durch die Flüssigkeit, wodurch Arsen, Kupfer, Blei, Wismuth und Zinn gefällt werden. Da die Arsensäure erst nach längerer Zeit von Schwefelwasserstoff afficirt wird, so ist es, nach Wöhler, vortheilhaft, die Flüssigkeit vor der Behandlung mit Schwefelwasserstoff mit etwas schwefliger Säure zu erhitzen, welche die Arsensäure zu arseniger Säure desoxydirt, die nun sofort durch Schwefelwasserstoff gefällt wird. Nach Entfernung der Schwefelmetalle durch Filtriren, leitet man Chlorgas durch die Flüssigkeit, oder erhitzt man dieselbe mit Salpetersäure, um das, in Folge der Behandlung mit Schwefelwasserstoff entstandene, Eisenchlorür in Eisenchlorid umzuwandeln, auch das auf gleiche Weise entstandene Uranoxydul in Uranoxyd wieder überzuführen, hierauf fällt man sie mit Ammoniak. Der Niederschlag besteht aus Eisenoxyd und Uranoxyd-Ammoniak, so wie aus geringen Mengen von Verbindungen der nach der Formel RO zusammengesetzten, in der Flüssigkeit vorkommenden Basen mit Uranoxyd, z. B. Uranoxyd-Magnesia, -Kalkerde, -Kobaltoxydul, -Zinkoxyd. Das Uranoxyd wird nämlich, aus seinen Lösungen, durch Alkalien niemals rein, sondern immer in Verbindung mit diesen, gefällt, und finden sich Magnesia, Zinkoxyd u. s. w. in der Lösung, so geht auch von diesen in den Niederschlag ein (siehe Uranoxyd). Zur Trennung von Eisenoxyd übergiefst man den erhaltenen Niederschlag, nachdem er gehörig ausgesüfst worden, mit einer nicht sehr concentrirten Auflösung von kohlensaurem Ammoniak, welche das Eisenoxyd ungelöst lässt. Wird nun die abfiltrirte Lösung eingekocht, so scheidet sich, in dem Maafse als Ammoniak entweicht, gelbes pulvriges kohlensaures Uranoxyd-Ammoniak aus, und setzt man das Kochen nicht bis zur vollständigen Ausscheidung fort, so bleiben das etwa vorhandene Zinkoxyd, Kobaltoxyd u. s. w. in Auflösung (Mitscherlich). Um die letzten Antheile der noch bei dem Uranoxyd befindlichen fremden Basen zu entfernen, glüht man das kohlensaure Uranoxyd-Ammoniak unter Luftzutritt, wodurch es sich in grünes Uranoxyduloxyd verwandelt, während die Verbindungen des Uranoxyds mit den Basen RO unverändert bleiben, hierauf digerirt man den Rückstand mit verdünnter Salzsäure, welche die letzteren auszieht, nicht aber das Uranoxyduloxyd. Nach dem Abwaschen ist dies rein. — Delffs schüttelt den, auf erwähnte Weise, durch Aetzammoniakflüssigkeit erhaltenen Niederschlag in einer verschliefsbaren Flasche mit einer auf ohnge-

fähr 35° C. erwärmten concentrirten Auflösung von kohlensaurem Ammoniak einige Minuten lang und filtrirt dann sogleich. Aus der abgelaufenen concentrirten Flüssigkeit setzen sich sehr bald schöne rhomboëdrische Krystalle von kohlensaurem Uranoxyd-Ammoniak ab, welche, mit etwas Wasser abgespühlt und zwischen Fliefspapier gepresst, frei sind von Verunreinigungen. Der Rückstand auf dem Filter wird ausgesüfst, die so erhaltene verdünnte Lösung giebt keine Krystalle, sie kann, wie oben angegeben, gekocht werden, um die Uranverbindung daraus zu gewinnen, oder man kann sie mit Weingeist vermischen, welcher die Verbindung ausfällt. — Wöhler räth an, die erhaltene Lösung des Uranoxyds in kohlensaurem Ammoniak allmälig und vorsichtig mit Ammoniumsulphhydrat zu versetzen, so lange noch ein schwarzer Niederschlag entsteht, wodurch, nach ihm, Nickel, Kobalt, Zink als Schwefelmetalle gefällt werden, ohne dass Schwefeluran gleichzeitig niederfällt.

Peligot behandelt das pulverisirte, wenn nöthig, durch Abschlämmen gereinigte Uranpecherz mit Salpetersäure, dampft die entstandene Auflösung zur Trockne ein, übergiefst den Rückstand mit Wasser, welches ein ziegelrothes Gemenge von schwefelsaurem Bleioxyd, Eisenoxyd und arsensaurem Eisenoxyd zurücklässt und dampft die davon abfiltrirte, grünlichgelbe Auflösung so weit ein, dass sie beim Erkalten zu einer krystallinischen Masse von noch unreinem salpetersaurem Uranoxyd erstarrt. Nach dem Abtropfen in Glastrichtern krystallisirt man das unreine Salz um, wäscht die neu entstandenen Krystalle mit etwas Wasser, löst sie in Aether, lässt die Lösung freiwillig verdampfen, und krystallisirt die angeschossenen schönen Krystalle von salpetersaurem Uranoxyd nochmals aus einer heifsen wässerigen Lösung. Die Mutterlaugen geben, nach Behandlung mit Schwefelwasserstoff zur Entfernung von Arsen, Kupfer, Blei, Abdampfen zur Trockne, Wiederauflösen des Rückstandes in Wasser, nach dem Eindampfen noch Krystalle des Uransalzes.

Ebelmen behandelt das gepulverte Mineral, wie oben angegeben, zuvörderst mit verdünnter Salzsäure, um kohlensauren Kalk, Magnesia und Manganoxydul zu entfernen, vertreibt dann, nach dem Auswaschen und Trocknen, durch Glühen mit Kohle, einen Theil des Arsens und Schwefels, zieht die erkaltete Masse mit concentrirter Salzsäure aus, um Eisen, Kupfer und Blei, so viel als möglich fortzuschaffen, röstet nach dem Auswaschen, um den Rest von Schwefel und noch einen Theil Arsen

zu beseitigen und löst dann den Rückstand in Salpetersäure auf, wobei nur etwas Quarzsand und Eisenoxyd zurückbleiben. Die entstandene Salpetersäure-Lösung dampft man fast zur Trockne, digerirt den Rückstand mit Wasser, wobei fast alles Eisen und Arsen als arsensaures Eisenoxyd zurückbleiben, fällt aus der Flüssigkeit, nachdem sie mit schwefliger Säure erhitzt worden, durch Schwefelwasserstoff: Blei, Kupfer und Arsen und verdampft sie dann zur Krystallisation. Die Krystalle werden durch Umkrystallisiren gereinigt. Aus der Mutterlauge entfernt man durch wenig Ammoniak die letzten Spuren von Eisenoxyd und Thonerde und fällt sie dann, nach dem Filtriren, mit Ammoniak vollständig. Der geglühte Niederschlag wird in Salpetersäure gelöst, nachdem er durch Digestion mit Salzsäure von mehreren fremden Basen befreit ist, die Lösung giebt wieder Krystalle von salpetersaurem Uranoxyd.

Wertheim digerirt das Pecherz mit verdünnter Salpetersäure, welche die Kieselsäure-Salze der Gangart, so wie Schwefel ungelöst lässt, schlägt aus der entstandenen Lösung durch Schwefelwasserstoffgas, Blei, Kupfer und Arsen nieder, dampft die filtrirte Flüssigkeit zur Trockne und löst die erkaltete Masse in Wasser, wobei Oxyde von Eisen, Kobalt und Mangan zurückbleiben. Die entstandene Lösung giebt beim Verdampfen Krystalle von salpetersaurem Uranoxyd, die durch Umkrystallisiren gereinigt werden.

Für die Verarbeitung bedeutender Mengen von Pecherz ist es ohne Frage am besten, zuerst auf dem einfachsten Wege, etwa wie Wertheim es vorgeschrieben, daraus salpetersaures Uranoxyd darzustellen, und dies durch Umkrystalliren zu reinigen.

Da das essigsaure Uranoxyd noch schwerer löslich ist als das Salpetersäure-Salz, so kann man, zur weitern Reinigung, das letztere erhitzen, bis sich etwas basisches Salz ausscheidet, dann den gelbrothen Rückstand mit concentrirtem Essig erwärmen, worauf beim Erkalten sehr schöne Krystalle von essigsaurem Uranoxyd erhalten werden (Wertheim). Peligot fällt, um ein vollkommen reines Uranpräparat als Ausgangspunkt für die Bereitung von Uranverbindungen zu gewinnen, aus der concentrirten Lösung des durch Umkrystallisiren gereinigten salpetersauren Uranoxyds, mittelst Oxalsäure, oxalsaures Uranoxydul, wäscht dies mit kochendem Wasser, verwandelt es durch Glühen in Uranoxydul, digerirt dies mit concentrirter Salzsäure, wäscht es aus, löst es in Salpetersäure und lässt krystalliren. Die Operationen werden, wenn nöthig, wiederholt.

Das Uranmetall erhält man nach Peligot durch Erhitzen eines Gemenges von 2 Thln. grünem Uranchlorür und 1 Thl. Kalium in einem Platintiegel über der Spirituslampe. Man bringt in den Tiegel abwechselnde Schichten von plattgedrückten Kaliumkugeln und von frisch bereiteten, vor dem Anziehen von Feuchtigkeit geschützten, Uranchlorürs (s. dies), bindet den Deckel des Tiegels mit Draht fest und erhitzt. Die Reaction ist so heftig, dass der Tiegel weifsglüht und der Inhalt zum Theil umhergeschleudert wird, weshalb man zweckmäfsig den Tiegel in einen zweiten gröfsern setzt und sogleich nach Beginn der Reaction die Lampe entfernt. Man darf die Reduction nur in sehr kleinem Mafstabe ausführen. Nach beendeter Reaction wird stark erhitzt, um das Chlorkalium zu schmelzen und das Uran besser zu sammeln. Hierauf behandelt man mit Wasser, welches das Chlorkalium löst, das Uran ungelöst lässt. Eine geringe Entwickelung von Wasserstoffgas, die hierbei stattfindet, rührt von Kalium oder von einem unzersetzt gebliebenen Subchlorür her. Berzelius bemerkt zu dieser Reductionsmethode des Metalles, dass bei der Reduction im Platintiegel stets etwas Uranplatin gebildet werde, welches sich als metallische Fasern oder Blättchen dem Uran beimenge, und empfiehlt deshalb einen Tiegel von Eisen für die Darstellung des Metalls.

Das auf angegebene Weise erhaltene Metall ist ein schwarzes Pulver. Es hält sich bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft unverändert, aber an der Luft erhitzt verbrennt es sehr lebhaft. Mit Chlor bildet es direct grünes Chlorür und mit Schwefel vereinigt es sich unter Lichterscheinung. Von Wasser wird es nicht oxydirt; verdünnte Schwefelsäure und Salzsäure lösen es aber unter Entwickelung von Wasserstoffgas. Die Lösungen sind grün.

Verbindungen des Urans.

Die mit Sicherheit gekannten Oxyde des Urans sind, das Oxydul: UO, das Oxyd: U_2O_3 und das Oxyduloxyd: UO, U_2O_3 (Peligot's olivengrünes Oxyd: U_3O_4). Peligot erwähnt noch der Existenz von Suboxyden, deren eines muthmafslich der Formel: U_4O_3 entspreche, so wie eines schwarzen Oxydes: U_4O_5 (Oxyduloxyd: 2 UO, U_2O_3). —

Uranoxydul. Formel: UO. — Atomgewicht oder Aequivalent: 850 oder 68. — In 100: Uran 88,2, Sauerstoff 11,8. —

Diese Oxydationsstufe ist es, welche früher für das Uranmetall genommen wurde. Zur Darstellung derselben können mehrere Wege eingeschlagen werden. Man erhält sie durch Erhitzen von Uranoxydoxydul, von Kalium-Uranoxychlorid oder von oxalsaurem Uranoxyd in einem Strome Wasserstoffgas. Die Desoxydation des Oxyduloxyds erfolgt bei gelinder Glühhitze schnell, unter Erglimmen, wenn dasselbe fein vertheilt ist; ist es dichter, wie das aus dem Salpetersäure-Salze dargestellte, so muss man, durch Drehen der Reductionsröhre, die Oberfläche von Zeit zu Zeit zu erneuern suchen. Das Oxydul tritt als braunes oder bräunlich schwarzes Pulver auf (Arfvedson, Peligot, Ebelmen, Rammelsberg). Aus dem schmelzenden Kalium-Uranoxychlorid setzt sich das Oxydul, bei der Einwirkung von Wasserstoffgas, als metallglänzendes Pulver ab, das durch Behandeln mit Wasser von dem Chlorkalium und unzersetztem Salze zu befreien ist, und sich unter dem Mikroskope als aus regelmäfsigen, an den Kanten rothbraun durchscheinenden Octaëdern bestehend, zu erkennen giebt (Arfvedson). Die Einwirkung des Wasserstoffgases auf das oxalsaure Uranoxydul ist sehr heftig, so dass man den Gasstrom mäfsigen muss. Das erhaltene Oxydul ist zimmetbraun (Peligot), oder kupferroth metallglänzend (Ebelmen. — Sehr bequem zur Darstellung des Oxyduls ist der von Wöhler gezeigte Weg. Man giebt zur der Auflösung von Uranoxyd-Ammoniak in Salzsäure, ein Gemenge von Salmiak und Kochsalz in Ueberschuss, dampft zur Trockne und erhitzt die Masse im bedeckten Tiegel, zuletzt bis zum Schmelzen des Kochsalzes. Bei der Behandlung der Masse mit Wasser bleibt das Oxydul als schwarzes Krystallpulver zurück, ähnlich dem aus dem Oxychlorid erhaltenen.

Aus der Auflösung von Uranchlorür: UCl und der Uranoxydulsalze fällt Ammoniak röthlich braunes Uranoxydulhydrat, das beim Kochen mit Wasser schwarz wird, und nach dem Auswaschen mit luftfreiem Wasser und Trocknen im Vacuo schwarze zusammenhängende Klumpen giebt.

Das Uranoxydul nimmt begierig aus der Luft Sauerstoff auf, besonders das fein vertheilte; das aus dem Oxalsäure-Salze dargestellte ist sogar pyrophorisch. Man muss das Oxydul deshalb in dem Wasserstoffgasstrome erkalten lassen und die Röhre, in welcher die Reduction ausgeführt wurde, an beiden Seiten abschmelzen. Das krystallinische Oxydul aus dem Oxychloride, oder nach Wöhler's Methode bereitet, zeigt die geringste Nei-

gung, sich höher zu oxydiren. Beim Erhitzen an der Luft verglimmt es zu grünem Oxyduloxyd, unter Aufnahme von noch einem Drittheil so viel Sauerstoff als es schon enthält (3 UO und O geben UO, U_2O_3). Da es fast unmöglich ist, das Oxydul bei dem Wägen vollständig vor Oxydation zu schützen, so hat es nicht gelingen wollen, das Aequivalent des Urans aus dieser Gewichtszunahme bei der Verwandlung in Oxyduloxyd, oder aus der Gewichtsabnahme bei der Desoxydation des letzteren genau zu bestimmen (siehe oben). Das feuchte Hydrat wird selbst von verdünnter Salzsäure und Schwefelsäure aufgelöst; das geglühte Oxyd wird davon nicht angegriffen; concentrirte Schwefelsäure löst es aber, Salpetersäure ebenfalls, und zwar leicht, unter Umwandlung in Oxyd. Der Phosphorsalzprobe ertheilt das Uranoxydul in der Reductionsflamme vor dem Löthrohre eine grüne Farbe, welche beim Erkalten an Intensität zunimmt, während die ähnliche durch Eisenoxydul hervorgebrachte Färbung beim Erkalten schwächer wird (Delffs).

Die Uranoxydulsalze sind grün und geben grüne Auflösungen. Sie werden, noch leichter als die Eisenoxydulsalze, durch oxydirende Mittel in Oxydsalze umgewandelt, so durch Salpetersäure, und durch Einwirkung der Luft. Aus Gold- und Silber-Lösungen fällen sie metallisches Gold und Silber. Aetzende Alkalien fällen, wie schon oben gesagt, aus ihren Lösungen rothbraunes Hydrat; kohlensaure Alkalien erzeugen in denselben, unter Entweichen von Kohlensäure, einen grünen Niederschlag, der sich in Uebermafs, besonders von kohlensaurem Ammoniak, etwas löst, und der nach dem Auswaschen und Trocknen Hydrat ist (Rammelsberg).

Uranoxyd. Formel: U_2O_3. — Atomgewicht oder Aequivalent: 1800 oder 144. — In 100: Uran 83,3, Sauerstoff 16,7. — Dies Oxyd wird durch Zersetzung des Salpetersäure-Salzes in gelinder Hitze erhalten. Man trocknet das Salz über Feuer, in einer Platinschale oder Porzellanschale, bis zur beginnenden Zersetzung, bringt es dann in unten zugeschmolzene Glasröhren, und erhitzt diese im Oelbade auf etwa 250° C., bis nicht mehr saure Dämpfe entweichen. Es bleibt chamoisgelbes säurefreies Oxyd zurück (Jacquelain und Peligot). Ebelmen erhielt das Oxyd, indem er auf ähnliche Weise das kohlensaure Uranoxyd-Ammoniak (siehe dies) zersetzte, als ziegelrothes Pulver.

Wenn man salpetersaures Uranoxyd in wasserfreiem Alkohol löst und die Lösung unterhalb Siedhitze verdunstet, so beginnt, bei einer

gewissen Concentration, eine heftige Reaction zwischen Alkohol und Säure, es entweichen salpetrige Säure, Salpeteräther, Aldehyd, Ameisensäure, und es bleibt eine orangefarbene aufgeblähte Masse, welche beim Behandeln mit Wasser Uranoxydhydrat: $U_2O_3 + HO$ (5,9 % Wasser) zurücklässt (Malaguti, Journ. f. pract. Chem. 29. 231). Nach Berzelius ist die Anwendung von Alkohol überflüssig. Man hat, nach ihm, nur nöthig, das Salpetersäure-Salz in einem bedeckten Glase im Sandbade zu erhitzen, so lange noch die Entwickelung von Salpetersäure bemerkbar ist, es bleibt ein basisches Salz, welches beim Kochen mit Wasser schön gelbes Hydrat hinterlässt, indem ein weniger basisches Salz sich auflöst (Jahresbericht 24. 118). Das Hydrat soll auch dadurch erhalten werden können, dass man gut ausgewaschenes feuchtes Uranoxydulhydrat an der Luft sich höher oxydiren lässt, und, nach Ebelmen, verwandelt sich der dunkle Niederschlag, welcher in einer Lösung von oxalsaurem Uranoxyd durch Einwirkung des Sonnenlichts entsteht, beim Auswaschen und Trocknen allmälig in gelbes Oxydhydrat. Selbst in einem gut regulirten Metallbade lässt sich, nach Malaguti, das Wasser nicht aus dem Hydrat vollständig entfernen, ohne dass gleichzeitig etwas Sauerstoff ausgetrieben wird, während Ebelmen angiebt, dass das von ihm dargestellte Hydrat beim Erhitzen auf 300° C. in wasserfreies ziegelrothes Oxyd verwandelt worden sei.

Durch Fällen der Auflösungen der Uranoxydsalze mittelst Alkalien kann das Oxydhydrat nicht dargestellt werden. Neben der Fähigkeit, sich mit Säuren zu verbinden, also als Base zu fungiren, besitzt das Uranoxyd nämlich auch die Eigenschaft, mit den stärkern Basen Verbindungen einzugehen, in denen es gleichsam die Rolle einer Säure spielt und die man deshalb auch wohl Uransäure-Salze genannt hat. Versucht man, Uranoxyd durch Kali, Ammoniak, oder Baryt u. s. w. aus der Auflösung eines Uranoxydsalzes abzuscheiden, so ist der entstehende gelbe Niederschlag resp. Uranoxyd-Kali, Uranoxyd-Ammoniumoxyd, Uranoxyd-Baryt u. s. w. (uransaures Kali, uransaures Ammoniumoxyd, uransaurer Baryt). Wendet man zur Fällung kohlensaure Alkalien an, so entstehen schön hellgelbe Niederschläge, in denen neben dem Alkali auch Kohlensäure enthalten ist, und welche sich in einem Uebermaafse des Fällungsmittels leicht auflösen. Kommt neben dem Uranoxydulsalze in der Auflösung eine alkalische Erde, eine Erde oder ein Metalloxyd vor, so fällen die ätzenden und kohlensauren Alkalien Uranoxyd-Verbindungen

dieser Erden und Metalloxyde. Aus einer Magnesia enthaltenden Uranoxydsalzsösung wird z. B. durch Ammoniak Uranoxyd-Magnesia niedergeschlagen. Diese Verbindungen sind jedoch auf diesem Wege nur dann ziemlich frei von Uranoxyd-Alkali zu erhalten, wenn bei der Fällung nicht alles Uranoxydsalz durch das Fällungsmittel zersetzt wird. Mehrere der Uranoxyd-Verbindungen oder Uransäure-Salze, so die Kali-Baryt- und Bleioxyd-Verbindungen, sind von Wertheim untersucht worden (Journ. f. pract. Chem. 29, 219 u. f.), der sie nach der Formel: $RO, 2\,U_2O_3$. ($KaO, 2\,U_2O_3$ — $BaO, 2\,U_2O_3$ — $PbO, 2\,U_2O_3$) zusammengesetzt fand. Berzelius giebt an, dass diese Verbindungen aus je einem und einem Aequivalente der beiden Oxyde bestehen, dass ihnen aber durch Wasser die Hälfte der Base RO entzogen werde, wonach eine Verbindung von $RO, 2\,U_2O_3$ zurückbleibe. Die meisten dieser Verbindungen ertragen Glühhitze ohne zersetzt zu werden, so die Verbindungen mit Kali, Natron, Magnesia, Zinkoxyd u. s. w., und sie lassen sich deshalb durch Salzsäure ausziehen, wenn sie dem Uranoxyduloxyd beigemengt sind (Seite 667). Einige derselben benutzt man in der Porzellanmalerei zur Darstellung einer sehr schönen gelben Farbe auf der Glasur. Glasflüsse werden davon, wie durch das reine Oxyd, grünlichgelb, etwas opalisirend gefärbt, und auf diese Weise gefärbtes Glas war vor einigen Jahren sehr beliebt. Das Uranoxyd-Ammoniak wird durch Erhitzen zersetzt; es entweichen Wasser und Stickstoffgas, und es bleibt, wenn die Luft Zutritt hatte, grünes Uranoxyduloxyd zurück. Auch das reine Uranoxyd, so wie das Hydrat, werden durch Glühhitze in dies Oxyduloxyd verwandelt.

Die Uranoxydsalze sind gelb, schillern aber im krystallisirten Zustande ins Grüne. Die löslichen färben Lackmuspapier weinroth und schmecken herb. Sie entlassen in höherer Temperatur die Säure, wenn diese flüchtig. Einige derselben, und besonders auch einige Doppelsalze, krystallisiren leicht, so das Salpetersäure- und das Essigsäure-Salz und das kohlensaure Uranoxyd-Ammoniak, deren bei der Verarbeitung des Uranpecherzes Erwähnung geschehen (Seite 666). Das Verhalten der Alkalien und kohlensauren Alkalien gegen die Lösungen, welche gelb sind, ist schon mitgetheilt worden. Es entstehen nämlich durch Alkalien bräunlichgelbe Niederschläge von Uranoxyd-Alkalien, die im Uebermaafs unlöslich sind; durch kohlensaure Alkalien hellgelbe Niederschläge, die sich im Uebermaafs leicht auflösen. Koh-

lensaurer Kalk, Baryt und Bleioxyd fällen ebenfalls gelben Uranoxyd-Kalk u. s. w. Oxalsaures Kali schlägt aus concentrirten Lösungen gelbes oxalsaures Uranoxyd nieder; phosphorsaures Natron fällt gelbes phosphorsaures Uranoxyd, wenn die Lösungen nicht zu sauer. Blutlaugensalz bringt in den Lösungen einen braunrothen Niederschlag von Uran-Eisencyanür hervor, der sehr ähnlich ist dem, welcher durch dasselbe Reagens in Kupferoxydsalzlösungen entsteht. Rhodankalium verändert die Lösungen nicht, was sie leicht von Eisenoxydlösungen unterscheidet und was ein Mittel abgiebt, eine Verunreinigung mit Eisenoxydsalz zu erkennen. Galläpfeltinctur erzeugt in den neutralen Lösungen einen dunkelbraunen Niederschlag. Schwefelwasserstoff färbt dieselben grün in Folge der Desoxydation des Uranoxyds zu Uranoxydul; Schwefelwasserstoff-Ammoniak schlägt schwarzes Schwefeluran nieder, das sich aber sehr langsam vollständig absetzt, so dass die Flüssigkeit längere Zeit braun gefärbt bleibt.

Die Constitution der Uranoxydsalze ist in neuerer Zeit Gegenstand sehr eifriger Erörterungen gewesen. Es wurde im ersten Theile Seite 448 die Regel festgestellt, dass alle Basen, welche nach der Formel: R_2O_3 zusammengesetzt sind, mit 3 Aeq. Säure neutrale Salze bilden. Daher galten diejenigen Uranoxydsalze, in denen auf das frühere Aequivalent des Uranoxyds, das dreimal so hoch als das jetzige war (Seite 665), 3 Aeq. Säure kamen, für die neutralen Salze. Es wurden z. B. $U_2O_3, 3\,SO_3$ und $U_2O_3, 3\,NO_5$ und $Ur_2O_3, 3\,AcO_3$ für das neutrale schwefelsaure, salpetersaure und essigsaure Uranoxyd gehalten. Weil nun aber das frühere Aequivalent des Uranoxyds in drei Aequivalente zerlegt werden muss (a. a. O.), so werden die Formeln dieser Salze zu $3\,U_2O_3, 3\,SO_3$ — $3\,U_2O_3, 3\,NO_5$ — $3\,U_2O_3, 3\,AcO_3$ oder vielmehr zu U_2O_3, SO_3 — U_2O_3, NO_5 — U_2O_3, AcO_3, das heifst, so werden diese Uranoxydsalze, welche in der That alle Charaktere besitzen, die man an den neutralen Salzen wahrzunehmen gewohnt ist, zu basischen Salzen, nämlich zu drittelsauren Salzen. Ein schwefelsaures Uranoxyd-Kali, dem nach dem früheren Aequivalente des Uranoxyds die Formel: $3\,(KaO, SO_3) + U_2O_3, 3\,SO_3 + 6\,HO$ zukam, wird nunmehr zu: $KaO, SO_3 + U_2O_3, SO_3 + 2\,HO$, also zu einer Verbindung von neutralem schwefelsauren Kali mit drittelschwefelsaurem Uranoxyd, was allerdings eine uns ungewohnte Verbindung ist.

Peligot ist der Meinung, dass diese Uranoxydsalze, welche man nach der jetzt allgemein geltenden Ansicht über den Zusam-

menhang zwischen dem Neutralitätszustande und der Zusammensetzung, für drittelsaure Salze halten muss, so sehr den Charakter von neutralen Salzen besitzen, dass man dieselben nicht für basische halten dürfe, und hat deshalb, um dieselben auch in ihren Formeln als neutrale darzustellen, eine, allerdings kühne, Hypothese herbeigezogen. Er nimmt nämlich an, dass eine Verbindung von 2 Aeq. Uranmetall mit 2 Aeq. Sauerstoff: U_2O_2, welche also polymer ist mit dem Uranoxydul und welche nach dem Aequivalente des Urans (750) das Aequivalent 1700 besitzt, sich wie ein zusammengesetztes Radical verhalte, und nennt dieses Radical: Uranyl. Dies Radical Uranyl (U_2O_2) bildet nun, seiner Meinung nach, mit 1 Aeq. Sauerstoff das Uranyloxyd (U_2O_2) O, das ist unser Uranoxyd: U_2O_3. Peligot macht daher aus einem nach der Formel R_2O_3 zusammengesetzten Oxyde, welches zur Bildung von neutralem Salze 3 Aeq. Säure erfordert, ein Oxyd von der Formel, RO, welches mit 1 Aeq. Säure ein neutrales Salz bilden kann. Die Formeln U_2O_3, SO_3; U_2O_3, N_2O_5; U_2O_3, AcO_3, welche drittelschwefelsaures, drittelsalpetersaures und drittelessigsaures Uranoxyd ausdrücken, werden nun zu (U_2O_2) O, SO_3; (U_2O_2) O, NO_5 und (U_2O_2) O, AcO_3, welche neutrales schwefelsaures, salpetersaures, essigsaures Uranyloxyd bezeichnen, und so werden alle drittelsauren Uranoxydsalze zu neutralen Uranyloxydsalzen.

Das schon Seite 665 erwähnte Uranoxychlorid: U_2Cl_3, $2\,U_2O_3$, das frühere Uranchlorid U_2Cl_3 wird, nach Peligot's Hypothese, zu Uranylchlorür oder Chloruranyl: (U_2O_2) Cl, denn $U_6O_6Cl_3 = 3[(U_2O_2)\ Cl]$. Mit Chlorkalium bildet dies Oxychlorid ein ausgezeichnetes Doppelsalz, entsprechend der Formel: 3 (KaCl), $U_2Cl_3 + 2\,U_2O_3 + 6$ aq., oder der Formel: KaCl, U_2 (O_2Cl) + 2 aq. Diese Formeln müssen, wegen der Neuheit der Verbindungen und Verbindungsverhältnisse, welche sie ausdrücken, frappiren; nach Peligot ist das Salz Kalium-Uranylchlorür: KaCl, (U_2O_2) Cl + 2 aq., also eine Verbindung zweier nach der Formel: RCl zusammengesetzten Chlorüre, von denen das eine ein einfaches Radical, das Kalium (Ka), das andere ein zusammengesetztes Radical, das Uranyl (U_2O_2) enthält.

Man kann nicht leugnen, dass, wie schon gesagt, die nach der Formel U_2O_3, A (A = Säure) zusammengesetzten Uranoxydsalze (die drittelsauren Salze), im Allgemeinen die Eigenschaften haben, welche wir an den Salzen: R_2O_3, 3 A (den neutralen Salzen) zu sehen gewohnt sind, und in der That ganz deren Stelle zu vertre-

ten scheinen. Es ist aber gewiss besser, es als eine Eigenthümlichkeit der Uranoxydsalze gelten zu lassen, dass vorzüglich die drittelsauren Salze sehr gut krystallisiren und die Fähigkeit besitzen, mit anderen neutralen Salzen Doppelsalze zu bilden, als eine, wegen augenblicklichen Mangels vollkommener Analogieen, also wegen Ungewohntseins, auffallende Constitution durch eine noch weit auffallendere zu ersetzen, die auf völlig hypothetischer Basis ruht und die ebenfalls durch keine Analogie unterstützt werden kann. O. B. Kühn war es, welcher in Deutschland zuerst gegen die Hypothese Peligot's auftrat, und welcher den Oxydationsstufen des Urans Formeln gab, die den Oxydationsstufen des Eisens entsprechen, wie es oben an mehreren Stellen ausführlich erläutert worden ist (Ann. d. Chem. u. Pharm., 41. S. 337). Bemerkt zu werden verdient, dass die Existenz von einem neutralen Uranoxydsalze der Salpetersäure: U_2O_3, 3 NO_5, also einem sauren Uranyloxydsalze Peligot's: (U_2O_2) O, 3 NO_5, welche man als Beweis gegen die Uranyltheorie vorbrachte, — da man die Existenz saurer Salze der Salpetersäure nicht glaubte zugeben zu dürfen, — sich als unbegründet erwiesen hat, ja dass selbst die Existenz eines neutralen Schwefelsäuresalzes noch sehr zweifelhaft ist (siehe schwefelsaures Uranoxyd). Auf der andern Seite legt aber auch die Beobachtung Ebelmen's, dass das Uranoxydul aus einer Auflösung des salpetersauren Silberoxyds metallisches Silber fällt, indem ein Uranoxydsalz sich bildet, kein erhebliches Gewicht in die Schale der Uranyltheorie, und eben so wenig kann die Existenz eines weinsauren Uranoxyd-Antimonoxyds, eines Brechweinsteins, worin, nach Peligot, das Kali des gewöhnlichen Brechweinsteins durch Uranoxyd vertreten ist, für diese Theorie geltend gemacht werden, denn Berzelius hat in Erinnerung gebracht, dass Eisenoxyd und Chromoxyd sich in dieser Beziehung wie das Uranoxyd verhalten, dass es z. B. eine Verbindung: Cr_2O_3, $\bar{T} + SbO_3\bar{T}$ giebt, welche man dann auch für (Cr_2O_2) O, $\bar{T}$ + SbO_3, $\bar{T}$ halten müsste (Annal. d. Chem. u. Pharm. 56. 232. Berzelius' Jahresbericht 25. 163). Man könnte das Uranoxyd der cPhosphorsäure gegen über stellen. Die cPhosphorsäure bildet stets mit 3 Aeq. Base Salze der Art, wie sie andere Säuren, z. B. die Salpetersäure, mit 1 Aeq. Base bildet, eben so bildet das Uranoxyd immer Salze mit $1/3$ der Säuremenge, mit welcher andere Basen der Formel: R_2O_3, analoge Salze bilden. Die Analyse der phosphorsauren Uranoxyde würde von grofsem Interesse sein.

Uranoxyduloxyd. (Grünes Uranoxyd.) Formel: UO, U_2O_3.— Atomgewicht oder Aequivalent: 2650 oder 212. — In 100: Uran 84,91, Sauerstoff 15,09 oder Uranoxydul 32,07, Uranoxyd 67,93. — Das Uranpecherz, das gewöhnliche Material zur Darstellung aller Uranverbindungen, ist dies, dem Magneteisenstein analog zusammengesetzte, Oxyduloxyd, welches man früher für das Oxyd UO nahm (Seite 664). Das Uranoxydul verglimmt beim Erhitzen unter Luftzutritt zu Oxyduloxyd; salpetersaures Uranoxyd, oxalsaures Uranoxyd und Uranoxyd-Ammoniak hinterlassen ebenfalls dies Oxyduloxyd, wenn man sie bei Zutritt der Luft in hoher Temperatur zersetzt. Da, nach Peligot, dies grüne Oxyduloxyd beim Glühen Sauerstoff abgiebt, indem es zu einem schwarzen Oxyde, einem Oxyduloxyd von der Formel: $2\,UO, U_2O_3$ wird, so soll man bei der Darstellung desselben auf angegebene Weise sehr leicht das schwarze Oxyduloxyd oder ein Gemenge von grünen und schwarzen erhalten und er schreibt deshalb vor, die Zersetzung in einem Strome Sauerstoffgas auszuführen.

Das Uranoxyduloxyd ist im fein zertheilten Zustande olivengrün, daher der Name grünes Oxyd. Durch Glühen unter Wasserstoffgas wird es sehr leicht zu Oxydul (UO, das frühere Metall) desoxydirt. Weshalb dieser Weg nicht gut zur Bestimmung des Aequivalents des Urans benutzt werden kann, ist schon oben Seite 665 erläutert worden. Verdünnte Salzsäure und Schwefelsäure wirken wenig darauf, Salpetersäure löst es bei gelinder Wärme, indem Oxydsalz entsteht. Von concentrirter Schwefelsäure und Salzsäure wird es, bei anhaltender Digestion in höherer Temperatur, unverändert aufgenommen. Aus der grünen Auflösung fällt Ammoniak ein graugrünes Oxyduloxydhydrat, dass, wenn die Fällung kalt ausgeführt wurde, selbst von verdünnten Säuren leicht gelöst wird und dem kohlensauren Ammoniak Uranoxyd entzieht, mit Zurücklassung von braunem Oxydulhydrat (Berzelius). Giebt man zu der Auflösung des Oxydulhydrats in Schwefelsäure Weingeist, so scheidet sich grünes schwefelsaures Uranoxydul aus und in der gelben Flüssigkeit bleibt schwefelsaures Uranoxyd zurück, was als Beweis angesehen wird, dass das Oxyduloxyd nicht eine besondere salzbildende Oxydationsstufe des Urans ist. Auch concentrirte Schwefelsäure fällt aus der Lösung, besonders nach Zusatz von Salzsäure, Oxydulsalz (siehe dies).

Das Uranoxyduloxyd, so die reine geglühte und zermahlene Pechblende, giebt die äufserst feuerbeständige schwarze Farbe, welche auf Porzellan unter die Glasur aufgetragen wird. Vor

mehreren Jahren waren mit dieser Farbe bedruckte Geschirre sehr beliebt, jetzt sind dieselben aus der Mode gekommen. Rührt die schwarze Farbe vielleicht von Peligot's schwarzem Oxyduloxyd her?

Bei Analysen bestimmt man das Uran als Oxyduloxyd, indem man entweder die Verbindung, wenn sie durch Erhitzen zersetzbar, durch Glühen bei Luftzutritt in dasselbe verwandelt, oder, indem man daraus Uranoxyd-Ammoniak fällt und dies glüht. 100 Uranoxydul entsprechen 96,22 Oxydul und 101,9 Oxyd.

Schwefeluran. Schwefel und Uran vereinigen sich in höherer Temperatur unter Feuerscheinung; erhitzt man aber Oxyduloxyd mit Schwefel, so wird kein Schwefeluran gebildet, eben so wenig, wenn man das Oxyduloxyd in einem Strome Schwefelwasserstoff glüht. H. Rose erhielt Schwefeluran, als er über glühendes Oxyduloxyd Schwefelkohlenstoffdampf leitete. Es war gelbschwarz, gab beim Reiben einen schwarzen metallischen Strich und verbrannte an der Luft zu Oxyduloxyd. Salzsäure wirkte wenig darauf, Salpetersäure löste es schon in der Kälte unter Abscheidung von Schwefel. — Wird die Auflösung eines Uransalzes in eine Auflösung von Ammoniumsulphhydrat getröpfelt, so fällt schwarzes Schwefeluran nieder, dessen Zusammensetzung wahrscheinlich der Base des angewandten Salzes proportional ist. Die Flüssigkeit bleibt dabei dunkelbraun gefärbt, wenn das Sulphhydrat im Uebermaafse vorhanden ist, und beim Auswaschen des Schwefelmetalls färbt sich das Waschwasser braun. An der Luft wird dies Schwefeluran äufserst leicht zersetzt, so dass es nach dem Trocknen nur ein Gemenge von Uranoxydul und Schwefel ist, aus welchem das erstere durch Salzsäure ausgezogen werden kann (Berzelius).

Uranchlorür: UCl. — Atomgewicht oder Aequivalent 1193,2 oder 95,46. — In 100: Uran 62,86, Chlor 37,14. — Das Uranchlorür, das Material für die Darstellung des Uranmetalls, ist von Peligot entdeckt worden. Zur Gewinnung desselben erhitzt man ein inniges Gemenge aus Uranoxydul oder Oxyduloxyd und $1/8$ Kohle in einer Glasröhre aus strengflüssigem Glase, welche an der Stelle, wo das Gemenge sich befindet, mit Blech umgeben ist, in einem Strome trocknen Chlorgases. Um eine innigere Mengung der Oxyde mit der Kohle zu erreichen, kann man dieselben auch mit $2/3$ Zucker vermischen und dies Gemisch in einem Tiegel verkohlen, wo eine schwarze Masse resultirt, deren poröse Beschaffenheit die Einwirkung des Chlor sehr erleichtert (Berzelius). Das unter

Bildung von Kohlenoxydgas und Kohlensäuregas entstehende Uranchlorür verflüchtigt sich zum Theil in rothen Dämpfen, die sich dicht hinter dem Gemenge zu schwarzgrünen metallglänzen- Octaëdern condensiren, zum Theil findet es sich nach Beendigung des Processes an der Stelle selbst, wo das Gemenge lag, als eine an der Oberfläche krystallisirte feste Masse (Peligot, Rammelsberg).

Das Uranchlorür ist höchst zerfliefslich; um es aufzubewahren, muss man daher die Röhre, worin es dargestellt wurde, abschneiden und es dann sofort in ein vollkommen ausgetrocknetes erwärmtes Gefäfs bringen, oder muss man die Röhre vor und hinter der Stelle, wo es liegt, zuschmelzen. In Wasser löst es sich mit starker Wärmeentwickelung, unter zischendem Geräusch, wie Aluminiumchlorid. Die dunkelsmaragdgrüne Lösung giebt mit Alkalien einen schwärzlichbraunen Niederschlag von Oxydulhydrat und reducirt Gold- und Silber-Salze. Beim Verdampfen wird sie zersetzt, es entweicht Salzsäure und es bleibt, nach Peligot, eine grüne zerfliefsliche, in Wasser vollkommen lösliche Masse. Nach Rammelsberg scheidet sich beim Erhitzen und Abdampfen der Lösung, unter Entwickelung von Salzsäure, ein sehr zartes schwarzes Pulver aus, wahrscheinlich Oxydul. Wegen der Zerfliesslichkeit des Uranchlorürs ist eine genaue Wägung desselben kaum möglich, deshalb konnten die Versuche Peligot's, aus dem Chlorgehalte desselben das Aequivalent des Uran zu bestimmen, nur annähernde Resultate geben.

Wird das Uranchlorür unter Wasserstoffgas geglüht, so erhält man, nach Peligot, eine in Wasser mit purpurrother Farbe lösliche, in braunen Prismen krystallisirende Verbindung. Die rothe Farbe der Lösung ändert sich aber, unter Entwickelung von Wasserstoffgas und Abscheidung von rothem Uranoxydul (hydrat) in Grün um. Die braune krystallisirende Verbindung ergab 30 Proc. Chlor, woraus sich die Formel: U_4Cl_3, das ist U_2Cl, 2 UCl ableiten lässt. U_4Cl_4 wird daher vielleicht, beim Erhitzen in Wasserstoffgas, zu U_4Cl_3, unter Entweichen von HCl; U_4Cl_3 wird vielleicht beim Auflösen in Wasser zu dem Oxychlorür: UO, 3 UCl, unter Freiwerden von Wasserstoffgas, und dies Oxychlorür zerfällt möglicherweise in UO und 3 UCl. — Rammelsberg erhielt durch Erhitzen des Chlorürs unter Wasserstoffgas ein braunes Subchlorür: U_2Cl, UCl, welches ebenfalls in Wasser, unter Entwickelung von Wasserstoffgas, in Oxydul und Chlorür zerfiel. Dasselbe Sub-

chlorür resultirte auch bei fortgesetztem Erhitzen des Chlorürs in einem Strome Ammoniakgas, während, wenn das Gas bei gewöhnlicher Temperatur über das Chlorür geleitet wurde, ein Uranchlorür-Ammoniak von der Formel: UCl, H_3N sich bildete.

Uranoxychlorid. Uranbioxychlorid (basisches Uranchlorid, Uran-Biaci-Chlorid, Berzelius). — Formel: U_2Cl_3, 2 U_2O_3 oder $U_2(O_2Cl)$. — In 100: Uran 71, Sauerstoff 9,33, Chlor 20,67. — Diese interessante Verbindung entsteht beim Erhitzen von Uranoxydul in Chlorgas (6 UO und 3 Cl geben U_2Cl_3, 2 U_2O_3). Sie ist gelb krystallinisch, leicht schmelzbar, wenig flüchtig, zerfliefst und löst sich mit gelber Farbe in Wasser, auch in Weingeist und Aether. Die Auflösung von Uranoxyd in Salzsäure enthält dasselbe Oxychlorid; sie giebt beim Verdampfen einen gelben Syrup, der zu einer zerfliefslichen Salzmasse eintrocknet, aus welcher aber auch, jedoch schwierig, tafelförmige Krystalle erhalten werden können. Früher hielt man dies Oxychlorid für das, dem Uranoxyd proportionale, Uranchlorid, für U_2Cl_3, nach dem früheren Aequivalente des Urans (Seite 665). Mit Kalium erhitzt giebt es Chlorkalium und Uranoxydul, so dass also das Chlor, nicht der Sauerstoff dadurch entzogen wird. Veranlasst durch dies Verhalten und durch die Art und Weise der Bildung nimmt es Peligot für Uranylchlorür: (U_2O_2) Cl, so dass sich also, nach ihm, das zusammengesetzte Radical U_2O_2 direct mit 1 Aeq. Chlor zu Chlorür vereinigt (Seite 676).

Mit Chlorkalium verbindet sich das Uranoxychlorid zu 3 KaCl + U_2Cl_3, 2 U_2O_3 + 6 aq. oder zu KaCl, U_2 (O_2Cl) + 2 aq. Man erhält diese Verbindung durch Auflösen von Uranoxyd-Kali in Salzsäure, Zugeben von Chlorkalium und Abdampfen, in grofsen grünlichgelben, leichtlöslichen, rhombischen Tafeln. Nur bei Ueberschuss von Salzsäure bilden sich die Krystalle und sie lassen sich nicht umkrystallisiren. Früher hielt man das Salz für Kalium-Uranchlorid; Peligot nimmt es für Kalium-Uranylchlorür (Seite 676).

Mit Chlorammonium wird ein analog zusammengesetztes Salz erhalten, das aber schwierig krystallisirt; auch mit Chlornatrium lässt sich eine ähnliche Verbindung darstellen.

Uranbromür. Die Auflösung von Uranoxydulhydrat in Bromwasserstoffsäure giebt beim Eintrocknen über Schwefelsäure eine grüne zerfliefsliche Salzmasse von UBr + 4 HO (Rammelsberg).

Uranbioxybromid: U_2Br_3, 2 U_2O_3. Diese dem Oxychlo-

ride entsprechende Verbindung wird durch Auflösen von Oxydhydrat in Bromwasserstoffsäure und Abdampfen, in wasserhaltigen zerfliefslichen Krystallen erhalten.

Uranjodür. Die grüne Auflösung von Uranoxydulhydrat in Jodwasserstoffsäure trocknet zu einer braunen Salzmasse ein, welche viel Oxyjodid enthält (Rammelsberg).

Uranbioxyfluorid: U_2Fl_3, 2 U_2O_3. Die gelbe Lösung des Oxydhydrats in Fluorwasserstoffsäure krystallisirt nicht; sie hinterlässt beim Eintrocknen das Oxyfluorid als ein fast weifses, in Wasser lösliches Pulver. Mit den alkalischen Fluorüren bildet dasselbe Doppelsalze (Berzelius).

Uran-Kiesel-Fluorür: UFl, 2$SiFl_3$, wird durch Kieselflusssäure aus der Lösung des Uranchlorürs als blaugrüner Niederschlag erhalten (Rammelsberg).

Urancyanür. Cyanwasserstoffsäure löst weder Uranoxydulhydrat auf, noch fällt sie Uransalze. Cyankalium schlägt aus der Auflösung des Uranchlorürs, unter Entweichen von Cyanwasserstoffsäure, alles Uran als schwarzes Oxyduloxydhydrat nieder (Rammelsberg).

Uranbioxycyanid. Wenn man in Cyankaliumlösung ein wenig Uranoxydlösung giefst, so entsteht eine gelbe Lösung, und bei vermehrtem Zusatz ein gelber Niederschlag, wahrscheinlich von Oxycyanid. Derselbe löst sich in einer grofsen Menge Cyankalium beim Erwärmen auf, aus welcher Lösung Säuren nichts abscheiden. Fresenius und Haidlen ziehen aus diesem Verhalten den Schluss, dass eine dem Kobaltcyanidkalium und dem rothen Blutlaugensalze entsprechende Uranverbindung existire.

Uran-Eisencyanür: 2 UCy, FeCy. Kalium-Eisencyanür fällt Uranoxydulsalze hellbraun. Kali scheidet aus dem Niederschlage Oxydul aus. Der rothbraune Niederschlag, welcher durch Kalium-Eisencyanür in der Lösung der Uranoxydsalze entsteht, verdient eine ausführliche Untersuchung.

Uranrhodanür: URh. Rhodanwasserstoffsäure löst Uranoxydulhydrat mit grüner Farbe auf; die Lösung giebt beim Verdampfen eine krystallinische Salzmasse, die schon Rhodanid und Oxyduloxyd enthält. Uranoxydhydrat wird von Rhodanwasserstoffsäure mit gelber Farbe gelöst; die Lösung enthält wahrscheinlich Oxyrhodanid.

Schwefelsaures Uranoxydul: UO, SO_3. — Uranoxydul löst sich in heifser concentrirter Schwefelsäure; Uranoxydulhydrat in verdünnter Schwefelsäure. Die Auflösung ist grün und giebt

beim Verdampfen, wenn ein beträchtlicher Ueberschuss an Säure vorhanden ist, grüne prismatische Krystalle des neutralen Salzes. Auch die Auflösung des Oxyduloxyds in einem Ueberschusse concentrirter Schwefelsäure liefert, nach dem Verdünnen und Verdampfen, das Salz, während Oxydsalz in der Mutterlauge bleibt (Rammelsberg, Ebelmen). Gieſst man in Uranchlorürlösung Schwefelsäure, so erstarrt die Flüssigkeit, beim Erwärmen geht Schwefelsäure fort und es bleibt ein Rückstand, der sich in Wasser löst. Diese Lösung giebt, (je nach der Menge der vorhandenen freien Säure) ziemlich schwerlösliche Krystalle von basisch schwefelsaurem Uranoxydul oder gerade rectanguläre Prismen mit zugeschärften vertikalen Kanten des neutralen Salzes (Peligot). Aus einer Auflösung des Uranoxyduloxyds in Salzsäure, zu welcher man Schwefelsäure gegeben hat, fällt Weingeist, wie schon oben Seite 678 angegeben ist, schwefelsaures Uranoxydul, und Oxydsalz bleibt in der Lösung zurück. — Wenn man, nach Ebelmen, eine Auflösung von Uranoxyduloxyd in überschüssiger Schwefelsäure mit weingeisthaltigem Wasser verdünnt und der Einwirkung des Sonnenlichtes aussetzt, so wird, durch den Einfluss des Lichts und des Alkohols, das Oxydsalz desoxydirt, und es bilden sich Krystalle von Oxydulsalz an den Wänden des Gefäſses.

Die Angaben über den Wassergehalt des Salzes weichen von einander ab, Peligot und Rammelsberg fanden in dem Salze 4 Aeq. Wasser (Uranoxydul 47,2, Schwefelsäure 27,8, Wasser 25,0), während Ebelmen (Annal. d. Chem. u. Pharm. 44. 310) nur 2 Aeq. Wasser fand (Uranoxydul 54,0, Schwefelsäure 31,7, Wasser 14,3). Es ist luftbeständig, entlässt beim Erhitzen nur langsam das Wasser, in höherer Temperatur auch Schwefelsäure und es bleibt gelbes Oxydsalz, das durch anhaltendes Glühen in Oxyduloxyd verwandelt wird. In einem Strome Wasserstoffgas erhitzt, hinterlässt es Uranoxydul. Von verdünnter Schwefelsäure und Salzsäure wird es leicht gelöst, von Wasser aber wird es zersetzt in ein basisches unlösliches Salz und ein saures auflösliches. Dasselbe basische Salz bildet sich, nach Ebelmen, in einer Auflösung des neutralen Salzes in schwachem Weingeist, welche dem Sonnenlichte ausgesetzt wird, als hellgrüne pulverige Ablagerung, und, nach Rammelsberg, wenn man die Lösung des neutralen Salzes mit wenig Ammoniak versetzt. Es ist 2 UO, SO_3 + 2 HO (Uranoxydul 70,1, Schwefelsäure 20,6, Wasser 9,3). Durch Kochen mit Wasser wird es schwarz und immer mehr basisch.

Mit schwefelsaurem Kali und schwefelsaurem Ammoniumoxyd giebt das schwefelsaure Uranoxydul dunkelgrüne Doppelsalze, welche beim Verdunsten der gemischten Lösung der Salze erhalten werden. Das Kalisalz tritt als schwerlösliche Salzkruste auf, entsprechend der Formel: $KaO, SO_3 + 2(UO, SO_3) + HO$, das Ammoniumoxydsalz bildet leichtlösliche Krystalle, welche der Formel $AmO, SO_3 + UO, SO_3$ entsprechen (Rammelsberg).

Schwefelsaures Uranoxyduloxyd, nach der Formel: $UO, SO_3 + U_2O_3, SO_3$ zusammengesetzt (27,4 Proc. Schwefelsäure), erhielt Ebelmen durch Erhitzen des Oxyduloxyds mit concentrirter Schwefelsäure und Verdampfen des Säureüberschusses im Platintiegel, als eine hellgrüne, in Wasser lösliche Salzmasse, die sich bei stärkerm Erhitzen, unter Ausgeben von schwefliger Säure, in gelbes lösliches Oxydsalz verwandelt: $2(UO, SO_3 + U_2O_3, SO_3)$ geben $3(U_2O_3, SO_3)$ und SO_2.

Schwefelsaures Uranoxyd. Durch Behandeln von Uranoxyduloxyd mit Schwefelsäure unter Zusatz von Salpetersäure, sowie durch Zersetzen des salpetersauren Uranoxyds mit concentrirter Schwefelsäure, Entfernung der überschüssigen Säure durch Eindampfen und Auflösen des Rückstandes in Wasser, erhält man eine Lösung, welche, bis zur Syrupsconsistenz verdampft, nach längerer Zeit citrongelbe Krystalle giebt von drittelschwefelsaurem Uranoxyd, von U_2O_3, SO_3, die, nach Ebelmen (Annal. d. Chem. u. Pharm. 44. 306), $3\frac{1}{2}$ Aeq. Wasser (14,7 Proc.) enthalten, wofür Berzelius, Peligot und Andere 3 Aeq. (12,8 Proc.) setzen. Die Krystalle verwittern allmälig an der Luft, entlassen, wenn man sie bei 100° in einem Strome trockner Luft anhaltend erhitzt, das Wasser bis auf 1 Aeq., das erst bei ohngefähr 300° C. entweicht. Sie sind in Wasser sehr löslich und werden auch von Alkohol gelöst. Die alkoholische Lösung setzt im Sonnenlichte Oxydulsalz ab (Seite 683). Glüht man das trockne Salz in Wasserstoffgas, so entweichen Wasser, schweflige Säure, Schwefelwasserstoff und Schwefel, und es bleibt nur Oxydul.

Das drittelschwefelsaure Uranoxyd correspondirt mit dem Uranoxychlorid, es ist, nach der Binartheorie der Salze, Uranoxysulphanid: $U_2(O_2SO_4)$. Nach Peligot's Hypothese ist es schwefelsaures Uranyloxyd $(U_2O_2)O, SO_3$.

Berzelius giebt an, dass aus einer sauren Lösung des Salzes wawellitähnliche Krystalle von $U_2O_3, 2SO_3$, das ist von zweidrittelsaurem Salze erhalten werden können, und dass aus einer

warm bereiteten Auflösung dieses Salzes, oder des drittelsauren, in concentrirter Schwefelsäure das neutrale Salz: $U_2O, 3\ SO_3$ anschiefse. — Die Existenz dieser Salze würde entschieden gegen Peligot's Uranyltheorie sprechen. Peligot konnte das Salz: U_2O_3, 3 SO nicht erhalten, aber die Existenz des Salzes: U_2O_3, 2 SO_3 giebt er zu; dies ist dann, nach seiner Theorie, das dem zweifach schwefelsauren Kali entsprechende zweifach schwefelsaure Uranyloxyd: (U_2O_2) O, SO_3 + HO, SO_3 (Annal. d. Chem. u. Pharm. 56. 230).

Wie das Uranoxychlorid bildet auch das drittelschwefelsaure Uranoxyd (Oxysulphanid) mit schwefelsaurem Kali und schwefelsaurem Ammoniumoxyd Doppelsalze. Sie sind nach der Formel: RO, SO_3 + U_2O_3, SO_3 + 2 HO zusammengesetzt und werden erhalten, wenn man die gemischte Lösung der beiden Salze verdampft. Das Kalisalz lässt sich, da es in heifsem Wasser viel löslicher ist als in kaltem, sehr gut durch Umkrystallisiren reinigen. Es erscheint in schön citrongelben Krystallkrusten, verliert bei 100° C. alles Wasser und kann dann, ohne Zersetzung zu erleiden, bis zum Rothglühen erhitzt werden. In Wasserstoffgas geglüht wird es wie das schwefelsaure Uranoxyd zersetzt. Wenn in der gemischten Lösung von schwefelsaurem Uranoxyd und schwefelsaurem Kali das erstere Salz überwiegend ist, so erhält man, nach Berzelius, aus derselben ein der Formel: 2 (KaO, SO_3) + 3 (U_2O_3, SO_3) + HO entsprechendes Doppelsalz, dem Alkohol ein Drittheil des Uransalzes entzieht, indem er es in das vorhergehende Salz verwandelt.

Schwefligsaures Uranoxydul. Aus der Auflösung des Uranchlorürs fällt schwefligsaures Natron, unter Freiwerden von schwefliger Säure, ein graugrünes basisches Salz: 2 UO, SO_2 + 2 HO, das beim Erhitzen unter Luftzutritt Oxyduloxyd hinterlässt. Die abfiltrirte Flüssigkeit enthält noch etwas davon aufgelöst, was sich beim Verdampfen ausscheidet (Rammelsberg).

Selenigsaures Uranoxyd ist ein citrongelbes Pulver, das sich in überschüssiger Säure zu einem sauren Salze löst (Berzelius).

Salpetersaures Uranoxyd: U_2O_3, NO_5. — Die Bereitung dieses drittelsauren Salzes aus dem Uranpecherz ist oben Seite 668 ausführlich besprochen. Die erhaltenen grofsen gelben, etwas grünlich schillernden 2 und 2gliedrigen Krystalle sind U_2O_3, NO_5 + 6 HO (Uranoxyd 57,1, Salpetersäure 21,4, Wasser 21,5). Sie verwittern etwas in trockner Luft, schmelzen beim Er-

wärmen leicht in dem Krystallwasser, geben dann Säure aus unter Bildung von basischem Salz (Seite 673), hinterlassen dann reines Oxyd (Seite 672), in hoher Temperatur Oxyduloxyd. Von Wasser werden sie sehr reichlich gelöst, auch Alkohol und Aether löst dieselben. Die Existenz von einem weniger basischen und einem neutralen Salze hat sich nicht bestätigt.

Chlorsaures Uranoxydul. Uranoxydulhydrat giebt mit Chlorsäure eine grüne, sich in der Wärme unter Entwickelung von Chlor und Bildung von Chlorid gelb färbende Lösung (Rammelsberg).

Ueberchlorsaures Uranoxydul. Die grüne Auflösung des Oxydulhydrats in wässeriger Ueberchlorsäure lässt sich nicht ohne Bildung von Salzsäure und Ausscheidung von Oxydul zur Trockne bringen (Rammelsberg).

Bromsaures Uranoxyd. Uranoxydhydrat löst sich in wässeriger Bromsäure; die Lösung giebt beim Verdunsten einen gelben Syrup.

Jodsaures Uranoxydul ist sehr unbeständig. Der hellgrüne Niederschlag, den eine Auflösung von jodsaurem Natron in der Uranchlorür-Lösung hervorbringt, verwandelt sich bald in gelblichweifses jodsaures Uranoxyd, und die gelbe Flüssigkeit enthält freies Jod (Rammelsberg).

Ueberjodsaures Uranoxydul fällt beim Vermischen der Lösung von Uranchlorür und überjodsaurem Natron nieder, wird aber bald in gelblichweifses Oxydsalz verwandelt (Rammelsberg).

Kohlensaures Uranoxydul und kohlensaures Uranoxyd sind nicht gekannt. Aus der Auflösung der Uranoxydulsalze fällen kohlensaure Alkalien, unter Entweichen von Kohlensäure, Oxydulhydrat, von welchem sich etwas im Uebermaafs des Fällungsmittels, besonders von kohlensaurem Ammoniak, auflöst. In den Auflösungen der Uranoxydsalze erzeugen kohlensaure Alkalien gelbe Niederschläge, welche Uranoxyd, Alkali und Kohlensäure enthalten, und welche sich im Uebermaafse des Fällungsmittels, besonders von kohlensaurem Ammoniak und zweifach kohlensaurem Kali, zu den folgenden löslichen Doppelsalzen auflösen.

Kohlensaures Uranoxyd-Ammoniak: $U_2O_3, CO_2 + 2 (AmO, CO_2)$. Man erhält dies interessante Doppelsalz, wenn man den durch Ammoniak oder kohlensaures Ammoniak in Uranoxydlösungen entstandenen Niederschlag bei sehr mäfsiger Wärme in

einer ziemlich concentrirten Lösung von kohlensaurem Ammoniak auflöst und die Lösung der Ruhe überlässt, in schwefelgelben glänzenden 2 und 1gliedrigen Krystallen (Seite 668). Aus einer concentrirten Lösung scheidet es sich als krystallinisches Pulver aus. Es hält sich nur in verschlossenen Gefäfsen unverändert, an der Luft lässt es kohlensaures Ammoniak abdunsten und nimmt dann eine dunkle gelbe Farbe an. Bei 200 bis 250° C. zersetzt es sich rasch, es giebt Wasser und kohlensaures Ammoniak und wird orangefarben; die letzten Antheile kohlensaures Ammoniak entweichen erst bei ohngefähr 300° C. und es bleibt dann reines ziegelrothes Oxyd zurück. Erhitzt man es schnell unter Abhaltung der Luft, so verwandelt es sich in Uranoxydul, welches so pyrophorisch ist, dass es sich, auch nach dem Erkalten, an der Luft entzündet. Von Wasser wird das Salz nur in geringer Menge gelöst, Wasser, welches kohlensaures Ammoniak enthält, löst es reichlicher *). Die Auflösung entwickelt beim Kochen kohlensaures Ammoniak und lässt ein gelbes Pulver fallen, welches Uranoxydhydrat ist, das etwa 2 Proc. Ammoniak, aber keine Kohlensäure (?) zurückhält (Ebelmen).

Kohlensaures Uranoxyd-Kali: $U_2O_3,CO_2+2(KaO,CO_2)$. Man erhält das Salz in schön gelben Krystallkrusten, wenn man das aus einer Auflösung von salpetersaurem Uranoxyd durch Kali gefällte Uranoxyd-Kali nach dem Aussüfsen in eine Auflösung von zweifach kohlensaurem Kali bringt, und diese Lösung in gelinder Wärme verdunstet. Es ist schwer löslich in kaltem Wasser (100 Wasser lösen 7,5 Salz), etwas löslich in warmem Wasser; durch kochendes Wasser so wie durch starkes Verdünnen seiner Lösung wird es zersetzt. Enthält das Wasser etwas kohlensaures Kali, so findet die Zersetzung nicht statt. In Alkohol ist es ganz unlöslich. Kali scheidet aus der wässerigen Lösung das Uranoxyd vollständig als Uranoxyd-Kali ab (Ebelmen). Bis auf 300° erhitzt verwandelt es sich unter Entweichen von Kohlensäure in Uranoxyd-Kali: $2\ U_2O_3$, KaO (Berzelius).

Auch mit kohlensaurem Natron bildet das kohlensaure Uranoxyd ein krystallisirendes Doppelsalz (Ebelmen).

Phosphorsaures Uranoxydul. Aus der Auflösung des

*) Ich habe öfters beobachtet, dass sich aus der Auflösung des Uranoxyd-Ammoniaks in kohlensaurem Ammoniak schon während des Filtrirens ein gelbes körniges Pulver ausschied, ganz unlöslich in der ammoniakalischen Flüssigkeit, aber beim Auswaschen sich lösend.

Uranchlorürs fällt phosphorsaures Natron, unter Entfärbung der Flüssigkeit, einen gelatinösen grünen Niederschlag, nach Rammelsberg der Formel: $2\,UO, PO_5 + 3$ aq. entsprechend. Er löst sich nur in concentrirter Salzsäure und wird von Kalilauge unter Ausscheidung von Uranoxydul zersetzt. Mit paraphosphorsaurem Natron wird ein gleich zusammengesetzter Niederschlag erhalten.

Phosphorsaures Uranoxyd wird als voluminöser blassgelber Niederschlag erhalten, wenn man eine Auflösung von phosphorsaurem Natron zu der Auflösung eines Uranoxydsalzes giebt. Die Zusammensetzung ist nicht bekannt, verdient aber ermittelt zu werden. Ich will bemerken, dass die über dem Niederschlage stehende Flüssigkeit sehr stark sauer reagirt, dass der Niederschlag also vielleicht: $U_2O_3, PO_5 + 2\,U_2O_3$ ist.

Der Kalk- und Kupfer-Uranglimmer (Uranit und Chalcolith) sind Verbindungen von resp. phosphorsaurem Kalk und phosphorsaurem Kupferoxyd mit phosphorsaurem Uranoxyd: $(3\,RO, PO_5) + 2\,(U_2O_3, PO_5) + 24\,HO$ (Rammelsberg)); $2\,RO, PO_5 + U_2O_3, PO_5 + 3\,U_2O_3 + 16\,HO$ (Berzelius). Peligot fand, fast wie Berzelius, in dem Uranit von Autun: Kalk 6,1 bis 6,3, Phosphorsäure 15,2, Uranoxyd 56 bis 58,5, Wasser 15,3, und giebt die Formel: $CaO\ 2\,(U_2O_2), PO_5 + 8\,HO$.

Borsaures Uranoxydul. In der Auflösung des Uranchlorürs bringt Boraxlösung einen graugrünen Niederschlag hervor, der fast nur aus Oxydulhydrat besteht (Rammelsberg). Borsaures Uranoxyd wird auf gleiche Weise aus einer Uranoxydlösung als hellgelber Niederschlag erhalten.

Oxalsaures Uranoxydul: $UO, \bar{O} + 3\,HO$ und oxalsaures Uranoxyd: $U_2O_3, \bar{O} + 3\,HO$, sind schwer lösliche Salze, welche mit oxalsaurem Kali und Ammoniumoxyd Doppelsalze geben.

Essigsaures Uranoxyd: $U_2O_3, \bar{A}$, kann aus einer Flüssigkeit, die freie Essigsäure enthält, in schönen Krystallen anschiefsen (Seite 675), welche, wenn sie unter 10° C. sich gebildet haben, 3 Aeq. Wasser, wenn sie bei ohngefähr 20° C. entstanden sind, aber nur 2 Aeq. Wasser enthalten. Das Salz ist ausgezeichnet durch eine grofse Neigung, mit anderen Essigsäure-Salzen Doppelsalze zu geben, worin auf 2 Aeq. des Uranoxydsalzes 1 Aeq. des andern Salzes kommt, z. B. $KaO, \bar{A} + 2\,(U_2O_3, \bar{A})$. Sie sind von Wertheim untersucht worden (Journ. für pract. Chem. 29. 216 u. f.).

BIBLIOTHECA REGIA MONACENSIS

Fremd

BSB Bayerische StaatsBibliothek

MDZ Münchener DigitalisierungsZentrum Digitale Bibliothek

Graham, Thomas,

Thomas Grahams Lehrbuch der Chemie

Bd.: 2,2[,1]

Braunschweig 1846

Chem. 122 q-2,2,1

urn:nbn:de:bvb:12-bsb10138539-3